

# **ХІХ МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ**

Волгоград, 25–30 сентября 2011 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ  
В четырех томах

ТОМ 2

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ,  
ВКЛЮЧАЯ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54+66  
ББК 24+35

**XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т.**  
Т. 2 : тез. докл. – Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – 704 с.  
ISBN 978–5–9948–0782–8  
Т. 2. Химия и технология материалов, включая наноматериалы.  
ISBN 978–5–9948–0784–2

Том 2 включает тезисы устных и стендовых докладов на заседаниях секции «Химия и технология материалов, включая наноматериалы», а также авторский указатель.

УДК 54+66  
ББК 24+35

ISBN 978–5–9948–0784–2 (т. 2)

ISBN 978–5–9948–0782–8

© Оформление. Оргкомитет XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 2011

---

---

## ОРГАНИЗАТОРЫ СЪЕЗДА

**Российская академия наук  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева  
Администрация Волгоградской области  
Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Национальный комитет российских химиков  
Российский союз химиков**

XIX Менделеевский съезд проводится под эгидой  
Международного союза по теоретической  
и прикладной химии (IUPAC)

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ СЪЕЗДА

- Алдошин С.М.** – сопредседатель, вице-президент Российской академии наук, академик
- Бровко А.Г.** – сопредседатель, глава Администрации Волгоградской области
- Нефедов О.М.** – президент XIX Менделеевского съезда, председатель Национального комитета российских химиков, академик
- Новаков И.А.** – заместитель председателя, ректор Волгоградского государственного технического университета, член-корреспондент РАН
- Саркисов П.Д.** – заместитель председателя, президент Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, академик
- Цивадзе А.Ю.** – заместитель председателя, заместитель академика-секретаря Отделения химии и наук о материалах РАН, академик
- Горбунова Ю.Г.** – ученый секретарь, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, доктор химических наук
- Лысак В.И.** – ученый секретарь, первый проректор - проректор по научной работе Волгоградского государственного технического университета, профессор
- Алекперов В.Ю.** – президент ОАО «ЛУКОЙЛ»
- Голубков С.В.** – вице-президент Российского союза химиков, профессор
- Гусев В.К.** – первый заместитель председателя Комитета Совета Федерации РФ по экономической политике, предпринимательству и собственности, профессор
- Дюков А.В.** – председатель правления, генеральный директор ОАО «Газпромнефть»
- Золотов Ю.А.** – заместитель академика-секретаря Отделения химии и наук о материалах РАН, академик
- Иванов В.П.** – президент Российского союза химиков

- Каблов Е.Н.** – президент Ассоциации государственных научных центров, генеральный директор ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», академик
- Калинников В.Т.** – председатель Президиума Кольского научного центра РАН, академик
- Койфман О.И.** – ректор Ивановского государственного химико-технологического университета, член-корреспондент РАН
- Коновалов А.И.** – вице-президент Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, академик
- Кукушкин В.Ю.** – заведующий кафедрой химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, член-корреспондент РАН
- Лунин В.В.** – заместитель академика-секретаря Отделения химии и наук о материалах РАН, декан химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, академик
- Максин В.Ф.** – заместитель главы Администрации Волгоградской области
- Мальшев А.Б.** – заместитель генерального директора ГК «Российская корпорация нанотехнологий»
- Минкин В.И.** – заместитель председателя Южного научного центра РАН, академик
- Мясоедов Б.Ф.** – заместитель академика-секретаря Отделения химии и наук о материалах РАН, руководитель секции химических наук, академик
- Пармон В.Н.** – директор Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, академик
- Русанов А.И.** – вице-президент Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, академик
- Сагдеев Р.З.** – заместитель председателя Сибирского отделения РАН, академик
- Сергиенко В.И.** – представитель Дальневосточного отделения РАН, академик
- Синяшин О.Г.** – председатель Казанского научного центра РАН, академик
- Солнцев К.А.** – заместитель президента – управляющий делами РАН, директор Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, академик
- Стрежнев Д.С.** – генеральный директор ОАО «Минерально-химическая компания ЕвроХим»
- Тарасова Н.П.** – член Исполкома и Бюро ИЮПАК, директор Института химии и проблем устойчивого развития РХТУ им. Д. И. Менделеева, член-корреспондент РАН
- Тартаковский В.А.** – советник Российской академии наук, академик
- Хаджиев С.Н.** – директор Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, академик
- Хлунов А.В.** – директор Департамента науки, высоких технологий и образования Правительства РФ
- Чарушин В.Н.** – председатель Уральского отделения РАН, академик
- Черешнев В.А.** – председатель Комитета по науке и наукоемким технологиям Государственной Думы РФ, академик

- Чеченов Х.Д.** – председатель Комитета по образованию и науке Совета Федерации РФ, профессор
- Чуриков Г.А.** – первый заместитель главы администрации Волгоградской области
- Шудегов В.Е.** – заместитель председателя Комитета по образованию Государственной Думы РФ

## ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ СЪЕЗДА

Академик **Цивадзе А. Ю.** (председатель), академик **Третьяков Ю.Д.** (заместитель председателя), доктор химических наук **Горбунова Ю.Г.** (ученый секретарь), академик **Алдошин С.М.**, академик **Белецкая И.П.**, академик **Бубнов Ю.Н.**, академик **Бучаченко А.Л.**, член-корреспондент РАН **Варфоломеев С.Д.**, академик **Еременко И.Л.**, академик **Коновалов А.И.**, академик **Лунин В.В.**, академик **Минкин В.И.**, академик **Миροшников А.И.**, академик **Моисеев И.И.**, академик **Мясоедов Б.Ф.**, академик **Нефедов О.М.**, член-корреспондент РАН **Новаков И.А.**, академик **Пармон В.Н.**, академик **Русанов А.И.**, академик **Сагдеев Р.З.**, академик **Саркисов П.Д.**, член-корреспондент РАН **Тарасова Н.П.**, академик **Тартаковский В.А.**, академик **Хохлов А.Р.**, академик **Чупахин О.Н.**

## МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОМИТЕТ СЪЕЗДА

- Тарасова Н.П.** – председатель, член Исполкома IUPAC, член-корреспондент РАН, Россия
- Навроцкий А.В.** – ученый секретарь, проректор Волгоградского государственного технического университета, профессор, Россия
- Арсланов В.В.** – заведующий лабораторией Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, профессор, Россия
- Black D.** – генеральный секретарь IUPAC, профессор, Австралия
- Калмыков С.Н.** – заведующий кафедрой химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, профессор, Россия
- Campanella L.** – президент Итальянского химического общества, профессор, Италия
- Koch W.** – исполнительный директор Общества немецких химиков, профессор, Германия
- Mahaffy P.** – президент Комитета IUPAC по химическому образованию, профессор, Канада
- Moreau N.** – президент IUPAC, профессор, Франция
- Penczek S.** – член Бюро IUPAC, профессор, Польша
- Tatsumi K.** – вице-президент IUPAC, профессор, Япония
- Федотов П.С.** – Национальный комитет российских химиков, доктор химических наук, Россия
- Jin J.-I.** – член Бюро и экс-президент IUPAC, профессор, Южная Корея

---

---

## СОДЕРЖАНИЕ

Секция 2.	
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ, ВКЛЮЧАЯ НАНОМАТЕРИАЛЫ.....	7
Устные доклады.....	9
Стеновые доклады.....	119
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	686

---

**Секция 2**

***Химия и технология материалов,  
включая наноматериалы***

**Руководители – академик *Ю.Д. Третьяков*,  
академик *Е.Н. Каблов***



---

## *Устные доклады*



---

**MEDITERRANEAN DIET AND POLYMER TECHNOLOGY****Carfagna C.**

*Institute of Polymer Chemistry and Technology (ICTP-CNR)  
Via Campi Flegrei 34 80078 Pozzuoli (Napoli) Italy  
e.mail: carfagna@unina.it*

In order to defend against damage from oxidation, organisms have developed complex antioxidant activity to scavenge reactive oxygen species (ROS) thereby protecting key biological sites from oxidative damage. These antioxidants are either produced by the body or derived from diets. The desire for new sources of safe and inexpensive antioxidants of natural origin has resulted in considerable interest in herbs and spices as sources of natural antioxidants. Several studies have found many commonly used herbs and spices to be excellent sources of natural antioxidants which contain a diverse array of compounds such as phenolic acids, flavonoids, tannins, vitamins and terpenoids that account for their antioxidant properties.

The area of polymer degradation and stabilization is still an area of appreciable industrial interest supported by corresponding research activities in several universities and industrial laboratories. In this context, the interest for natural antioxidant is also motivated by the necessity to increase the amount of natural substances in the compounding of polymers.

In the first part of this lecture, tocopherol and by-products containing polyphenols and tannins deriving from grape processing for wine production, as well as carotenoid-containing waste from processing of tomatoes, were tested as potential antioxidants for polypropylene, to partially substitute synthetic, oil-based stabilizers.

In the second part, active food packaging will be discussed as an innovative tool to meet the continuous changes in current consumer demands and market trends. Active food packaging extends shelf life and improves safety of the food by scavenging of oxygen, moisture or ethylene, and by promoting emission of ethanol, flavours, and antimicrobial agents. Antimicrobial packaging is attracting increasing attention from the food and packaging industry, since the use of preservative packaging films offers several advantages compared with the direct addition of preservatives into food products. The incorporation of antimicrobial agents into polymeric films allows industry to combine the preservative functions of antimicrobials with the protective functions of the pre-existing packaging concepts. Some results will be presented on the development of antimicrobial films of low-density polyethylene (LDPE) containing carvacrol. As reported in literature, one drawback of PE liners in barrier packages for e.g., aseptically processed juices, is the loss of flavour/aroma due to the scalping effect of the polymer membrane. Nanoparticles were used to improve the barrier properties of packaging films and to protect the volatile and heat-sensitive carvacrol from degradation. In this frame, the nanoclay filler is believed to positively interact with carvacrol dispersed into clay galleries, thus preserving the antimicrobial activity of the doped film.

**REFERENCES**

1. Persico P., Ambrogi V., Carfagna C., Cerruti P., Ferrocino I., Mauriello G., *Polym. Eng. Sci. Soc.* **2009**, 1447
2. Cerruti P., Malinconico M., Rychly J., Rychla L.M., Carfagna C., *Poly. Degrad. Stab.* **2009**, **94**, 2095.

## CRYSTALLOGRAPHIC AND STRUCTURAL ASPECTS OF SHARK TEETH

Enax J., Prymak O., Epple M.

*Inorganic Chemistry and Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CeNIDE),  
University of Duisburg-Essen, Universitaetsstrasse 5-7, D-45117 Essen, Germany,  
e-mail: matthias.epple@uni-due.de*

Fluoroapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (FAP) is an attractive biomaterial for dental protection of teeth due to its similarities in structure and composition with the inorganic matrix of the bone and teeth.<sup>1</sup> In comparison to hydroxyapatite, FAP has a higher chemical, mechanical and thermal stability and the ability to release the fluoride ions, which can suppress dental caries.<sup>2-3</sup> Shark teeth consist of nearly stoichiometrical fluoroapatite,<sup>6</sup> while human teeth do not contain high levels of fluoride (less than 0.1 wt.%).<sup>4-5</sup>

Therefore, the teeth of different shark species were used for the investigations and were structurally and mechanically characterized. The results of optical and electron microscopy as well as of infrared and atom absorption spectroscopy are presented. X-ray powder diffraction was used to study the crystallographic properties of the fluoroapatite by Rietveld analysis.

### REFERENCES

1. Larsen, M.J.; Thorsen, A.A. *Calc. Tiss. Int.* 1984, **36**, 690-696.
2. Kim, H.W.; Noh, Y.J.; Koh, Y.H.; Kim, H.E. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003, **86**, 2019-2026.
3. Nakade, O.; Koyama, H.; Arai J.; Ariji, H.; Takada, J.; Kaku, T. *Arch. Oral. Biol.* 1999, **44**, 89-92.
4. Lowenstam, H.; Weiner, S. *On biomineralisation*. Oxford University Press, 1989.
5. Leveque, I.; Cusack, M; Davis, S.A.; Mann, S. *Angew. Chem.* 2004, **116**, 903-906.
6. Moller, I.J.; Melsen, B; Jensen, S.J.; Kirkegaard, E. *Arch. Oral Biol.* 1975, **20**, 191-802.

## CALCIUM PHOSPHATE NANOPARTICLES AS TRANSPORTERS OF BIOMOLECULES ACROSS CELL MEMBRANES

**Epple M.**

*Institute of Inorganic Chemistry and Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CeNIDE), University of Duisburg-Essen, D-45117 Essen, Germany*

Calcium phosphate has a high biocompatibility because it is the inorganic component of human bone and teeth where it typically occurs in the form of nanocrystals. Therefore, its application in biomedical materials science is widespread [1]. Here we report on the preparation of calcium phosphate nanoparticles by precipitation from water, followed by a functionalization by nucleic acids, polymers, and fluorescing molecules (porphyrins). In addition, fluorescing calcium phosphate nanoparticles were prepared by introducing small amounts of lanthanides into the lattice. Their application for gene transfer (transfection) is presented [2-6]. It is shown that calcium phosphate nanoparticles can serve as biocompatible agents to transport molecules across cell membranes. This is of high potential interest in current biomedical research, e.g. for gene therapy or drug delivery.

[1] M. Epple, K. Ganesan, R. Heumann, J. Klesing, A. Kovtun, S. Neumann, V. Sokolova, *J. Mater. Chem.* 20, 18 (2010)

[2] V. Sokolova, M. Epple, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 1382 (2008).

[3] V. Sokolova, A. Kovtun, O. Prymak, W. Meyer-Zaika, E. A. Kubareva, E. A. Romanova, T. S. Oretskaya, R. Heumann, M. Epple, *J. Mater. Chem.* 17, 721 (2007).

[4] V. V. Sokolova, I. Radtke, R. Heumann, M. Epple, *Biomaterials* 27, 3147 (2006).

[5] V. Sokolova, O. Prymak, W. Meyer-Zaika, H. Cölfen, H. Rehage, A. Shukla, M. Epple, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 37, 441 (2006).

[6] S. Neumann, A. Kovtun, I. D. Dietzel, M. Epple, R. Heumann, *Biomaterials* 30, 6794 (2009)

## SYNTHESIS AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF HYDROXYAPATITE/COLLAGEN BONE-LIKE NANOCOMPOSITE

Kikuchi M.,<sup>a</sup> Koyama Y.,<sup>a,b</sup> Irie A.,<sup>c</sup> Edamura K.,<sup>d</sup> Takakuda K.,<sup>b</sup> Tanaka S.<sup>d</sup>

<sup>a</sup> National Institute for Materials Science, 1-1, Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan, e-mail: KIKUCHI.Masanori@nims.go.jp

<sup>b</sup> Tokyo Medical and Dental University, Tokyo 101-0062, Japan

<sup>c</sup> Tokyo Metropolitan Institute of Medical Science, Tokyo 156-8506, Japan

<sup>d</sup> Nihon University, Kanagawa 252-0880, Japan

Bone is a typical nanocomposite, mainly composed of non-stoichiometric hydroxyapatite (HAp) nanocrystals and collagen molecules. To understand bone formation process and/or to develop much more biocompatible artificial bone, many researchers have been trying to synthesis composite of HAp and collagen; however, no composites have realized both bone-like nanostructure and HAp/collagen (HAp/Col) mass ratio in the same time.

We developed a novel synthesis method of the HAp/Col bone-like nanocomposite. In brief, calcium hydroxide suspension and orthophosphoric acid solution containing atelocollagen were simultaneously added into a reaction vessel in which water temperature and pH were finely controlled.<sup>1</sup> The HAp/Col obtained demonstrates bone-like orientation of HAp nanocrystals, which size is similar to that in bone, and collagen molecules. The HAp/Col easily formed into various shapes, dense body,<sup>1</sup> porous body<sup>2,3</sup> and membrane<sup>4</sup>. The porous body in wet condition shows sponge-like visco-elasticity, and the membrane shows flexibility even in dry condition.

Osteoblastic MG63 cells cultured on the HAp/Col membrane showed 3.5 times higher alkaline phosphatase gene expression in comparison to those on tissue culture polystyrene even without osteogenic supplements.<sup>4</sup> Mouse bone marrow cells cocultured with its osteoblast on the HAp/Col differentiated into osteoclasts without adding of differentiation supplements.<sup>5</sup> Those results suggested that nanostructure of the HAp/Col influenced on bone-related cell functions.

The HAp/Col implanted into critical segmental defect of dog's tibia regenerates the defect in 3 months by incorporating the HAp/Col into bone remodeling process, as the same as the autologous bone transplanted.<sup>1,6</sup>

### REFERENCES

1. Kikuchi M., Itoh S., Ichinose S., Shinomiya K., Tanaka, J. *Biomater* 2001, 22, 1705.
2. Kikuchi M., Ikoma T., Syoji D., Matsumoto H.N., Koyama Y., Itoh S., Takakuda K., Shinomiya K., Tanaka J. *Key Eng Mater* 2004, 254-256, 561.
3. Yoshida T., Kikuchi M., Koyama Y., Takakuda K. *J Mater Sci: Mater Med* 2010, 21, 1263.
4. Kikuchi M. *Key Eng Mater* 2007, 330-332, 313.
5. Kikuchi M, Irie A. *Key Eng Mater* 2009, 396-398, 449.
6. Aoki K., Edamura K., Koyama Y., Kikuchi M., Tanaka S. *Bioceram* 2009, 22, 753.

## NANOTECHNOLOGY AND ITS CONVERGENCE FOR APPLICATIONS

**Jong Min Kim**

*Samsung Fellow and Senior VP; Frontier Research Laboratory, Samsung Advanced Institute of Technology, Yongin, 449-712, Republic of Korea.  
e-mail:jongkim@samsung.com*

The current and future nanotechnology, are especially being focused on the convergence of nano with electronics, photonics, and energy devices.

The nano carbon including carbon nanotubes and graphene, and its applications will be deeply presented for future electronic devices. First, these will be related to vacuum based electronics devices. Carbon nanotube-based displays, lighting for the LCD, and tera herz oscillator will be deeply presented with the concept of vacuum science. Secondly, CNTs and graphene based electronics with non vacuum environment are fully introduced. One of their applications will cover flexible and transparent electrodes for the printable electronics. Third, printable and flexible transistors with CNT embedded organic TFT, will be presented for the integration of active devices such as printable and flexible electronics. New concept of printable and flexible lighting element with nano carbon tubes with CRT phosphor will specially be introduced for flexible displays and lighting.

CNT based network transistors and their application for the switching devices and memory logic devices will be covered. This will also be applied for flexible devices. The concept of ambipolar behavior of CNTs will be used for simplifying cell structure of DRAM, SRAM, and fast switching devices.

CNT networking or nano wire networking transistor will be applied for nano bio sensory devices such as E-nose and E-tongues. E-noses are embedded with CNTs network transistor type, or with nano actuator type. Their electrical properties will be shown in details. The concept of E-tongue with its electrical properties will be presented with different type of nano wires such as ZnO.

Using the variation of mechanical properties of nano tubes at different electrical field, CNT nano-electro-mechanical (NEM) device will be made and discussed with their potential applications for nano antenna, nano radio, and memory devices. We also will present the concept of nano switched memory capacitor and cell, and future application for nano wireless communications.

Nano-photonics will include quantum-dot phosphor for the displays and lightings, and quantum dot electroluminescent displays on the glass and flexible substrates. These will be demonstrated with full color images. Physics of quantum dot displays will be deeply introduced. The mechanism of these devices will be applied for the future photovoltaic devices and transistors.

New approaches will be highlighted in the area of nano energy harvesting. Nano energy generator with ZnO nanowire and other piezo materials will be deeply introduced, together with graphene or carbon nano tube electrode. The scientific mechanism will be studied with different mechanical parameters such as pressure, sound, and light for energy harvesting.

The future potential applications will be deeply presented by convergence of nano materials and devices.

## **NANO- AND MICROSTRUCTURED COMPOSITE MATERIALS INSPIRED BY NATURE**

**Stuart A.R.**

*Department of Materials, ETH Zürich, Switzerland*

Natural composite materials like seashells, teeth and bone are made of soft organic and hard inorganic building blocks assembled into unique hierarchical architectures. The ubiquitous micro- and nanostructures of such natural materials lead to outstanding mechanical properties and find no counterparts within man-made composites. In this talk, I will present our recent attempts to replicate in artificial systems the unique architecture and design principles of biological composites. First, I will show that polymer-based composites with remarkable strength and ductility can be fabricated using ductile polymer matrices and reinforcing platelets with geometry optimized according to one of nacre's design principles. Current issues related to the fabrication process and maximum concentration of platelets that can be achieved in these materials will also be outlined. In the second part of the talk, I will present a new approach to obtain composite materials exhibiting bioinspired deliberate orientation of reinforcing particles and unusual out-of-plane stiffness and wear resistance. Finally, I will show that our ability to control the position and orientation of reinforcing particles within a polymer matrix can lead to unique heterogeneous structures with tailored local mechanical response.

---

## INORGANIC NANOTUBES AND FULLERENE-LIKE NANOPARTICLES: AN UPDATE

**Tenne R.**

*Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute, Rehovot 76100, ISRAEL  
reshet.tenne@weizmann.ac.il*

This presentation is aimed at underlying the principles, synthesis, characterization and applications of inorganic nanotubes (INT) and fullerene-like (IF) nanoparticles from 2-D layered compounds. While the high temperature synthesis and study of IF materials and INT from layered metal dichalcogenides, like  $WS_2$  and  $MoS_2$  remain a major challenge, progress with the synthesis of IF and INT structures from various other compounds has been realized, as well. Intercalation and doping of these nanostructures, which lends itself to interesting electronic properties, has been realized, too. Recently, new core-shell nanotubular structures, like  $PbI_2@WS_2$  nanotubes, have been reported. Re doping of the IF and INT endow them with interesting electrical properties. Major progress has been achieved in elucidating the structure of INT and IF using advanced microscopy techniques, like aberration corrected TEM with 0.08 nm resolution and electron tomography. Also recently, scaling up efforts in collaboration with "NanoMaterials" resulted in multikilogram production of (almost) pure multiwall  $WS_2$  nanotubes phases.

IF- $MS_2$  (M=W,Mo, etc) were shown to be superior solid lubricants in the variety of forms, including an additive to various lubricating fluids/greases and for various self-lubricating coating. Following scaling-up efforts, full commercialization of products based on this technology have taken place in the automotive, aerospace, food, machining and other industries. New potential applications have been realized, e.g. in the field of medical technology, by forming self-lubricating coatings which incorporate the IF nanoparticles. Some new potential applications for these and related materials will be discussed in the fields high toughness nanocomposites; catalysis; rechargeable batteries. Selective optical coatings which reflect less than 2% of the light over 300-1100 nm will be presented. Such coatings may find numerous applications, among others, in capturing the solar light for thermal energy generation.

## STRUCTURAL ARCHITECTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF FUNCTIONALIZED INORGANIC FLUORO-COMPOUNDS

**Tressaud A.\***, **Flerov I.N.\*\***, **Demyanova L.P.<sup>+</sup>**, **Durand E.\***,  
**Demourgues A.\***

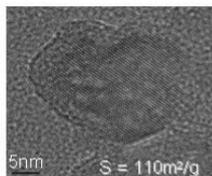
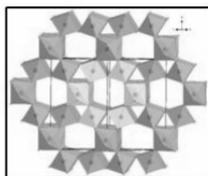
\*ICMBC-CNRS, University Bordeaux I, 33608-Pessac, France ;

\*\*L.V. Kirensky Institute of Physics, SB-RAS, 660036 Krasnoyarsk, Russia;

<sup>+</sup>Institute of Geology and Nature Management, Amur Science Centre, FEB-RAS, 675000 Blagoveshchensk, Russia. e-mail : tressaud@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

The outstanding characteristics of fluorine gas, i.e. low dissociation energy yielding extreme reactivity, oxidizing power, and utmost electronegativity of F<sup>-</sup> ion, lead to peculiar types of materials and properties. Surface treatments by exposure to reactive fluorinated atmospheres can be used for modifying and functionalizing the surface of various materials such as polymers, metals, bio-materials, carbon-based compounds, inorganic ceramics and powders, even at room-temperature conditions<sup>1</sup>. On the other hand, appropriated synthesis routes allow to prepare functionalized and nanostructured (oxy-)fluoride materials<sup>2</sup>. The peculiarities of the properties of these fluoro-compounds will be illustrated by various examples:

- Ferromagnetic and piezoconductive M<sup>II</sup>M<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> complex fluorides<sup>3</sup>;
- Mechanisms of structural phase transitions in ferroelastic A<sub>2</sub>BMF<sub>6</sub> elpasolites and low-temperature varieties<sup>4</sup>;
- Surface functionalization of silica and silicates<sup>5</sup>;
- Switchable hydrophilic – hydrophobic nano-layer onto porous alumina for lithography purpose;
- Nanostructured M(OH,F)<sub>3</sub> metal hydroxyfluorides for catalytic applications<sup>6</sup>.



Nanometric domains in Al hydroxyfluoride (pyrochlore type)

The relationships between structural networks, morphological features and physical-chemical properties will be emphasized.

### BIBLIOGRAPHY

1. Cardinaud C., Tressaud A., in "Advanced Inorganic Fluorides", pp.437-492, T. Nakajima, B. Žemva, A. Tressaud, Eds., Elsevier, (2000).
2. "Functionalized Inorganic Fluorides", A. Tressaud Ed., Wiley-Blackwell, (2010)
3. A. Tressaud, N. Bartlett, *J. Solid State Chem.* 162, 333 (2001).
4. I.N. Flerov et al., *Mat. Sci. Engineer.* R24, 81 (1998).
5. L. P. Dem'janova et al., *Inorganic Materials* 45 (2009) 151-156.
6. D. Dambournet et al., *Mater.Chem.* 18 (2008) 2483-2492.

## ОБМЕННЫЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Аввакумов Е.Г.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения  
Российской Академии Наук, 630128, Новосибирск, Кутателадзе 18,  
e-mail: avvakumov@solid.nsc.ru*

Обменные реакции, протекающие в условиях механической активации, являются перспективными в неорганическом синтезе. Соли, которые образуются в течение синтеза, являются матрицами, предохраняющими частицы целевых продуктов от агрегации. Последние отделяются от матриц растворением в воде, этаноле и других растворителях. Мы предложили ряд твердофазных обменных реакций для получения муллита и других материалов<sup>1</sup>. Механическая активация смеси хлорида алюминия

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с метасиликатом натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (при отношении  $\text{Al/Si}=6/2$ ) и с гидроксидом натрия  $\text{NaOH}$  сопровождается образованием рентгеноаморфного продукта и хорошо окристаллизованного хлорида натрия с решеточными параметрами 0,563 нм, микродеформацией  $\Delta a/a=0,18\%$ , размером кристаллитов 84 нм. Факт появления хлорида натрия является несомненным доказательством протекания обменной реакции в ходе механической активации. Термическая обработка проводилась для образцов отмытых от хлорида натрия. Муллит надежно регистрируется при температуре 1000 °С. Плотность муллита равна 3,16 г/см<sup>3</sup>, размер глобул около 120 нм.

Механическая активация смеси хлорида магния  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с метасиликатом натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  была проведена подобным образом. Последующая термическая обработка приводила к получению силикатов магния (форстерита  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и энстатита  $\text{MgSiO}_3$ ).

Механическая активация смеси оксинитрата циркония  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с карбонатом иттрия  $\text{Y}_2(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  и последующая термическая обработка приводила к образованию твердого раствора  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  при температуре 600 °С.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья.-Новосибирск: «Гео», 2009.-155 с.

## СИНТЕЗ НАНОФАЗ В МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ\*

**Адаменко Н. А., Казуров А. В., Сергеев И. В.**

*Волгоградский государственный технический университет,  
400131, г. Волгоград, проспект Ленина 28, e-mail: mvpol@vstu.ru*

Ударно-волновая обработка (УВО) – перспективный высокоэнергетический способ высокоскоростного воздействия на полимерные системы высоких давлений и температур, позволяющий формировать новую структуру за счет активного измельчения исходных компонентов и синтеза новых соединений при протекании аномального количества физико-химических реакций. Целью работы являлось получение коаксиальной УВО наноструктурных полимерных композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) с металлическим наполнителем.

Исследование композиционных прессовок с содержанием никеля от 50 до 70 % показало неоднозначность влияния параметров УВО на формирование их структуры. С ростом давления в ударном фронте ( $P$  от 0,4 до 1,5 ГПа) усиливаются процессы структурной модификации композита, интенсификация пластической деформации частиц вдоль ударного фронта, что сопровождается максимальным уплотнением полимерных прессовок. При достижении критических режимов ВП ( $P > 1-1,5$  ГПа) с трехволновой конфигурацией ударного фронта при исходной пористости смеси 40-60 %, происходит локализация деформации, что приводит к скачкообразному изменению структуры в центре прессовки, которая характеризуется наноразмерными параметрами. При этом происходит измельчение не только отдельных фаз до наноразмерных, но и внутрифазовой кристаллической структуры, а также образование новых фаз, что подтверждает рентгеноструктурный анализ. Размер образовавшихся фаз составляет от 20 до 400 нм. При этом в отдельных случаях более крупные фазы (100-200 нм) дробятся и образуются ореолы из фаз, размер которых составляет 10-20 нм. Образование наноструктурированных зон в композитах с содержанием металла от 50 до 70 % сопровождается интенсивным повышением микротвердости до 2,0-3,5 ГПа. Вариация твердости в широких пределах (от 2,0 до 3,5 ГПа) связана с неоднозначностью влияния ударного давления, которое сопровождается наклепом и дроблением компонентов смеси, и энергией в ударном фронте, увеличение которой способствует разогреву смеси, что приводит к деструктивно-рекомбинационным процессам в полимере, рекристаллизации металла и образованию переплавов в виде металлоорганических сплавов с наноструктурными составляющими.

\*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Администрации Волгоградской области (10-03-97016) и проекта 2.1.2/3082 целевой программы Российского образования «Развитие научного потенциала высшей школы»

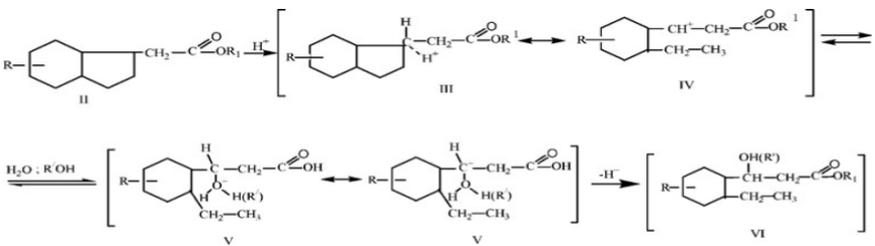
## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ НОВЫХ (НАНОТИТАН)ПОЛИМЕРНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ РЕАКЦИЙ (ТРАНС)ЭТЕРИФИКАЦИИ

**Алиева Р.В., Азизов А.Г., Амануллаева Г.И., Караева Э.М.**

*Институт нефтехимических процессов Национальной Академии  
Наук Азербайджана, Az 1025, Баку, пр.Ходжалы 30,  
e-mail: alreyhan@yahoo.com*

Многие известные гетерогенные катализаторы полимерного типа для процессов (транс)этерификации имеют ряд недостатков. Представляет интерес создание новых (нанометалл)полимерных катализаторов для этих процессов с улучшенными физико-механическими и каталитическими свойствами.

Нами разработаны (нанотитан)полимерные катализаторы на основе сульфированных привитых сополиолефинов для реакций (транс)этерификации. В представленной работе приведены некоторые их особенности, в том числе результаты по исследованию природы и механизма образования полученных продуктов в их присутствии. Анализ совокупности результатов исследований позволяет утверждать, что при этерификации синтетических нафтеновых кислот в присутствии представленных (нанотитан)полимерных сульфокатионитных катализаторов, наряду с основной реакцией прямой этерификации, происходят реакции, раскрытия пятичленных колец в конденсированных нафтеновых фрагментах с образованием оксикислот и/или оксифиров, и поликонденсации промежуточных оксикислот и оксифиров с образованием более высокомолекулярных олигоэфиров:



Возможны также образования продуктов декорбокислирования и циклических эфиров-лактонов. Нанотитанполимерные сульфокатиониты оказываются более селективными по отношению к получению продуктов прямой этерификации. Наличие металлнаночастиц (3-60 нм) в составе используемых катализаторов при низких концентрациях позволяет регулировать параметры молекулярно-массового распределения полученных продуктов.

## КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА И ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

**Амирханова Н.А., Валеев Р.З.**

*Уфимский государственный авиационный технический университет, 450000,  
Уфа, ул. К. Маркса, 12  
e-mail: amirhanova@mail.rb.ru*

Исследовалось коррозионное поведение ультрамелкозернистых и нанометаллов: меди, никеля, титана, вольфрама и сплавов на основе никеля, титана, алюминия, магния, углеродистых и нержавеющей сталей после объемной пластической деформации.

Выявлено, что в активирующих средах практически все исследуемые ультрамелкозернистые и наноматериалы более коррозионно активны, чем их крупнозернистые аналоги, так как дефекты структур и границы зерен становятся очагами коррозионного разрушения.

Установлено, что для защиты ультрамелкозернистых и наноматериалов необходимо формировать пассивирующие слои путем химического и электрохимического полирования. Показано, что в большинстве случаев после соответствующей обработки коррозионная стойкость ультрамелкозернистых и наноматериалов зачастую на порядок выше, чем крупнозернистых материалов. Для всех исследованных ультрамелкозернистых материалов разработаны оптимальные режимы и составы электролитов, обеспечивающие формирование на поверхности устойчивых защитных пассивирующих пленок.<sup>1-4</sup>

### ЛИТЕРАТУРА

1. Амирханова Н.А., Хайдаров Р.Р., Хамзина А.Р. Исследование влияния равноканального углового прессования на выходные параметры электрохимической обработки алюминиевых сплавов с ультрамелкозернистой структурой. Ж. Башкирский химический журнал. – Уфа: Изд-во «Реактив», 2007, т.14, № 4. – с. 130-133.
2. Амирханова Н.А., Саяпова В.В., Черняева Е.Ю. Влияние термообработки и деформации титановых сплавов на высокоскоростное анодное растворение в гальваностатических условиях. Журнал «Металлообработка», ОАО Изд-во «Политехника», 2008, № 4 (46). – с. 14-18.
3. Амирханова Н.А., Валеев Р.З., Разяпова А.Ф., Рааб Г.И. Исследование коррозионного поведения и высокоскоростного растворения сталей СТЗ,СТ45 и 12Х18Н10Т в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях. Вестник УГАТУ, 2008. – т.10, № 1. – с.91-95.
4. Амирханова Н.А. The corrosion behaviour of ultrafine-grained materials received by equal channel angular pressing. Матер. 2-го Междунар. симпозиума «Объемные наноструктурные материалы: от науки к инновациям» ВНМ-2009. – Уфа: УГАТУ, 2009. – р.185.

## НОВЫЙ ПОДХОД К УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

**Бауман Ю.И.<sup>1</sup>, Мишаков И.В.<sup>1</sup>, Ведягин А.А.<sup>1</sup>, Ваганов В.Е.<sup>2</sup>,  
Корнеев Д.В.<sup>1</sup>, Буянов Р.А.<sup>1</sup>.**

1. *Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского Отделения Российской Академии Наук, 630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 5,  
E-mail: bauman@catalysis.ru*

2. *Владимирский государственный университет  
им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир*

Обезвреживание хлорорганических отходов (ХО) является болезненной проблемой для целого ряда предприятий отечественной химической промышленности [1]. ХО, образующиеся в большом количестве при производстве хлористого аллила, перхлорэтилена и винилхлорида, представляют собой сложные смеси соединений 1-го и 2-го класса опасности [2]. По разным оценкам, в год образуется до 100 тыс. тонн таких отходов, из которых не более 30% подвергается переработке. Существующие на сегодняшний день методы переработки ХО имеют ряд серьезных экономических и экологических недостатков, препятствующих их эффективному использованию на практике.

В докладе будет представлен новый подход к решению проблемы, основанный на каталитическом разложении ХО с образованием углеродных нановолокон (УНВ). В качестве катализаторов используются массивные металлические изделия на основе металлов 8 группы и их сплавы с другими металлами. Показано, что в результате контакта реакционной среды с массивными сплавами под воздействием углеродной эрозии происходит их самопроизвольное диспергирование с образованием активных центров роста УНВ. В результате 1 г массивного сплава, перерабатывая ХО, способен аккумулировать свыше 150 г УНВ.

Разработанный способ переработки ХО с получением УНВ апробирован на кубовых остатках, взятых с производства винилхлорида, трихлорэтилена и хлорметанов (ВОАО «Химпром», г.Волгоград).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Чанчиков А. [http://www.buk.irk.ru/library/sbornik\\_03](http://www.buk.irk.ru/library/sbornik_03)
2. Демина Т.Я, Шаяхметова Л.Р. // Вестник ОГУ 2005. 10. Т. 2. С. 10

Работа выполнена в рамках совместной программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН и СО РАН (проект № 5.2.2) и гранта Президента РФ (проект №МК-3711.2011.3).

## НОВЫЙ НОСИТЕЛЬ $MgAlO_x/Al_2O_3$ ДЛЯ Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

**Бельская О.Б.<sup>1,2</sup>, Казаков М.О.<sup>1</sup>, Леонтьева Н.Н.<sup>1</sup>, Гуляева Т.И.<sup>1</sup>,  
Зайковский В.И.<sup>3</sup>, Саланов А.Н.<sup>3</sup>, Лихолобов В.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, Омск

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
obelska@ihcp.oscsbras.ru

Смешанные алюмомагниевоы оксиды  $MgAlO_x$ , получаемые из слоистых двойных гидроксидов (СДГ), обладают основными свойствами и являются перспективными носителями для платиносодержащих катализаторов дегидрирования легких алканов. В работе рассмотрен подход к синтезу нанесенных Mg-Al СДГ на поверхности  $\gamma-Al_2O_3$ , в результате которого происходит модифицирование кислотно-основных свойств оксида алюминия и удается предотвратить блокирование платины в объеме слоистого носителя. Новизна подхода заключалась в том, что в синтезе принимала участие бемитная фаза, образующаяся на поверхности  $\gamma-Al_2O_3$  в гидротермальных условиях.  $\gamma-Al_2O_3$  пропитывался водным раствором  $Mg(NO_3)_2$ /карбамид с последующей гидротермальной обработкой при 120°C. В данных условиях происходило взаимодействие гидроксидов магния и алюминия и фиксация формирующейся фазы слоистого алюмомагниевого гидроксида на поверхности  $\gamma-Al_2O_3$ . Закрепление платины проводилось посредством анионного обмена межслоевых ОН-анионов на  $[PtCl_6]^{2-}$  после предварительной активации нанесенного СДГ.

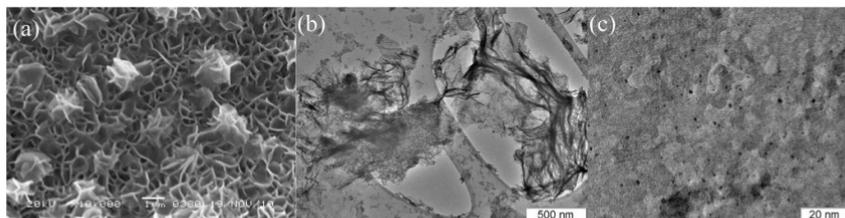


Рис. 1. (a) нанесенный Mg-Al СДГ (SEM), (b, c) Pt/MgAlO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после восстановления в H<sub>2</sub> при 450°C, содержание Pt 2 мас. % (HRTEM)

Формирование слоистой структуры на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подтверждено методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии (рис. 1). Для исследования образцов использованы методы термического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, ЭСДО, ТПВ, хемосорбции СО и H<sub>2</sub>, а также модельная реакция дегидрирования пропана (550°C, 1 атм, H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=0,25 МСПС=4г(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)/гкат·ч).

**КОЛЛОИДНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НАНОДИСПЕРСИЯХ****Бойнович Л.Б.**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект 31, г. Москва, 119991, Россия  
E-mail: boinovich@mail.ru*

Взаимодействие частиц, размеры которых много больше расстояний между ними, достаточно хорошо изучено и составляет основу для управления устойчивостью дисперсных систем. В зависимости от свойств жидкой прослойки, разделяющей частицы, взаимодействие между ними будет определяться силами различной природы. Для лиофобных частиц, слабо взаимодействующих с окружающей/дисперсионной средой, основу для расчетов составляет теория ДЛФО. В этой теории основными типами взаимодействий являются Ван-дер-Ваальсовы силы и ионно-электростатические взаимодействия частиц через прослойку электролита. Применение теории в ее классическом виде к наноразмерным частицам имеет ряд серьезных ограничений, в первую очередь благодаря тому, что основные взаимодействия осуществляются между частицами, находящимися на расстояниях, сравнимых с размером частиц. В силу этого часть базовых приближений, используемых в классических подходах, становятся неприменимыми. Так, для расчета Ван-дер-Ваальсовых сил ключевыми становятся эффекты взаимной ориентации, формы и структуры частиц, тогда как для расчета ионно-электростатических взаимодействий приходится отказываться от приближений размазанного заряда и однородности растворителя. В представляемом докладе будет проанализировано влияние малости размера частиц на особенности взаимодействия между субмикронными и наночастицами и устойчивость нанодисперсий.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ КИПАЮЩЕМ СЛОЕ

**Бородуля В.А., Виноградов Л.М., Гребеньков А.Ж., Рабинович О.С.**

*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАНБ, Минск, Беларусь  
dsl@hmti.ac.by*

Благодаря своим уникальным физико-химическим, электротехническим и механическим свойствам карбид кремния широко используется как перспективный конструкционный материал для многих современных производств.

Известные технологии промышленного получения SiC характеризуются как энергоемкие, трудозатратные и малоэффективные периодические процессы с значительными вредными выбросами в окружающую среду.

В связи с этим вызывает интерес получение карбида кремния в реакторе с электротермическим кипящим слоем (ЭТКС), который удачно сочетает преимущества, свойственные кипящим слоям в целом, с эффективностью прямого преобразования электрической энергии в тепловую. В условиях ЭТКС происходит сложное взаимодействие электрических, тепловых и химических процессов, которое сопровождается образованием промежуточных соединений, ускоряющих химические реакции

Процесс получения мелкозернистого карбида кремния осуществляется при температуре 1800-1900<sup>0</sup>С в реакторе с ЭТКС, который представляет собой вертикальную графитовую цилиндрическую колонну с центральным частично погруженным в кипящий слой графитовым электродом. Корпус реактора служит вторым электродом. Для продувки реактора используется инертный газ – азот. В качестве газораспределительной решетки служит перфорированная графитовая пластина. Загрузка мелкозернистых исходных материалов – кремнезёма (кварцевого песка) и нефтяного кокса производится в верхней части реактора, выгрузка продукта – через выводной канал в его нижней части. Образование SiC происходит путем взаимодействия промежуточных кремнийсодержащих газообразных соединений с углеродом.

В реакторе ЭТКС образуется шихта, содержащая наряду с SiC нефтекокс, который выжигается при температурах 800-1100<sup>0</sup>С.

Разработана автоматизированная экспериментальная установка, реализующая этот процесс в непрерывном режиме.

Проведен ряд экспериментов по отработке технологического процесса и оптимизации его режимных параметров.

Образовавшийся мелкозернистый карбид кремния после соответствующей обработки может найти обширные области применения.

## СИНТЕЗ НИЗКОМЕРНЫХ СТРУКТУР С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ПРИМЕРЕ СЛОЖНЫХ СЕЛЕНИТ ГАЛОГЕНИДОВ

**Бердонос В.С., Долгих В.А.**

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы дом 1, строение 3  
e-mail: berdonosov@inorg.chem.msu.ru*

Одна из фундаментальных проблем современной неорганической химии и функционального материаловедения заключается в установлении корреляций между составом, структурой и физическими свойствами слоистых и низкомерных кристаллов. Формированию таких структур способствует наличие в составе соединения ионов с неподеленной электронной парой (например,  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и др.). С другой стороны, искаженное координационное окружение этих ионов, обусловленное стереохимической активностью неподеленных электронных пар, повышает вероятность реализации ацентричности кристаллических структур — строго необходимого условия возникновения в кристалле нелинейно-оптических, пьезо-, пироэлектрических свойств. Тенденция образования ацентричных низкомерных структур усиливается введением в состав соединения галогенид анионов, которые, как правило, проявляют низкую дентатность, и ионов d-элементов. Наличие последних в структурах искомого типа может обусловить возникновение магнитных взаимодействий между такими ионами.

Базируясь на этих постулатах, мы проводим систематический поиск и диагностику халькогенид галогенидов. В данном докладе мы обобщаем синтетические, структурные данные и функциональные свойства селенид галогенидов РЗЭ, Bi, d-металлов:  $\text{MSeO}_3\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{PЗЭ, Bi}$ ), семействе структурно родственных соединений РЗЭ - ЦМ типа  $\text{MNd}_{10}(\text{SeO}_3)_{12}\text{Cl}_8$  ( $\text{M} = \text{Ca, Sr}$ ),  $\text{Cs}_7\text{Pr}_{11}(\text{SeO}_3)_{12}\text{Cl}_{16}$ ,  $\text{K}_7\text{Sm}_{11}(\text{SeO}_3)_{12}\text{Cl}_{16}$ ,  $\text{Cu}_3\text{M}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$  ( $\text{M} = \text{PЗЭ, X} = \text{Cl, Br}$ ); селенид хлоридов ЦМ – d-элементов:  $\text{M}_3(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca, Sr}$ ),  $\text{Sr}_2\text{M}'(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  ( $\text{M}' = \text{Co, Ni, Cu}$ ) и  $\text{SrCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ . Прослежены взаимосвязи между составом и характером структур, возникновением магнитных свойств и способностью фаз к ГВГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-00799-а

## **ХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ В СОВРЕМЕННОЙ ФАРМАЦИИ**

**Болдырев В.В., Болдырева Е.В.**

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
НОЦ-008 Новосибирского государственного университета  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128  
e-mail: boldyrev@solid.nsc.ru*

Иногда считают, что основой фармации является синтез новых биологически активных веществ. Однако это мнение уже давно не отражает современных тенденций в мировой практике, в частности, в деятельности исследовательских лабораторий ведущих фармацевтических компаний. Не отрицая важности разработки и синтеза новых лекарственных веществ, ведущие компании уделяют не меньшее внимание разработке способов получения новых и улучшения имеющихся лекарственных форм, прежде всего - на основе уже известных и прошедших апробацию лекарственных веществ, побочные эффекты которых изучены, а терапевтический эффект доказан многолетней практикой. Улучшение форм может предполагать повышение растворимости в биологических жидкостях, контролируемое время поступления в организм (быстродействующие препараты или препараты пролонгированного действия), улучшение таблетированности, фильтруемости, удлинение срока хранения, снижение гигроскопичности, приготовление форм для пер-назального или транс-дермального введения и т.д. Решение этих задач предполагает умение контролировать полиморфизм и полиаморфизм твердых веществ - активных фармацевтических ингредиентов и вспомогательных компонент (эксипиентов), получать частицы заданного размера и формы, а также нанокомпозиты и наноструктурированные образцы. Решение этих задач требует арсенала методов, которые на протяжении десятилетий успешно разрабатывались химией твердого тела, химическим материаловедением, механохимией. В предлагаемом докладе будут даны некоторые примеры успешного применения методов химии твердого тела к решению задач разработки и совершенствования лекарственных форм, сформулированы наиболее остро стоящие сегодня проблемы и намечены перспективы на будущее.

## ОПТИЧЕСКИЕ ХЕМОСЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

**Брень В.А.,<sup>а</sup> Дубоносов А.Д.,<sup>б</sup> Минкин В.И.,<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,  
344090, Ростов-на-Дону, просп. Стачки 194/2,  
e-mail: bren@ipoc.rsu.ru

<sup>б</sup>Южный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41,  
e-mail: aled@ipoc.rsu.ru

Высококочувствительные селективные оптические хемосенсоры представляют собой молекулы, предназначенные для качественного и количественного мониторинга катионов и анионов. Они широко используются в биологической и аналитической химии, в медицине и для изучения состояния окружающей среды.

Синтезированы новые флуорогенные, хромогенные и фотопереключаемые хемосенсоры для определения катионов и анионов. Их структура, спектрально-люминесцентные, фотохромные и комплексообразующие свойства были исследованы при помощи электронной спектроскопии поглощения и испускания, колебательной, ЯМР, масс-спектроскопии и квантово-химических расчетов (B3LYP/6-31G, B3LYP/LanL2DZ).

Тио(дитио)мочевинные и гетероциклические производные антрил-содержащих диаминов показали высокую эффективность при определении катионов цинка, меди, ртути, фторид- и цианид-анионов. Экспериментальные данные интерпретированы на базе квантово-химических расчетов высокого уровня.

Хромогенные оптические хемосенсоры на основе бензо[b]фурана и фотохромные сенсоры на основе бензо[b]тиофена и спиропиранов кумаринового ряда пригодны для распознавания катионов щелочных, щелочноземельных и переходных металлов. Спектральными методами установлены состав комплексов и константы их устойчивости.

Работа выполнена при финансовой РФФИ (проект № 09-03-00052), Министерства образования и науки РФ (проект РНП 2.2.1.1/2348) и гранта Президента РФ (НШ-3233.2010.3).

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРПОЛИМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бузник В.М.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова,  
Российской Академии Наук,*

*Консорциум «Фторполимерные фторполимеры и нанотехнологии»  
119991, Москва, Ленинский проспект 49, e-mail: bouzник@ngs.ru*

Фторполимеры образуют особый сегмент полимерного рынка, они имеют широкое, чаще всего специальное, применение в различных отраслях в силу уникальных свойств, несвойственных углеводородным полимерам. На первом этапе фторполимерного материаловедения получение новых материалов обеспечивалось синтетическими способами. Ныне этот подход исчерпан и появилась необходимость в разработке других способов. В докладе делается аналитический обзор приемов и материалов, разработанных отечественными исследователями в рамках деятельности Консорциума «Фторполимерные материалы и нанотехнологии».

Всесторонне рассмотрены методики получения ультрадисперсных порошков политетрафторэтилена (ПТФЭ), основанные на термической, радиационно-механической и лазерной обработке фторполимеров. Набором физических методов изучены особенности морфологического, молекулярного и супрамолекулярного строения порошков, что определяет области и возможности применения материалов.

Плохая растворимость фторполимеров затрудняет использование жидкофазных приемов, столь широко используемых в химических технологиях. Для устранения препятствия используется радиационно-химический метод получения теломерных растворов тетрафторэтилена, которые применимы для нанесения тонких фторполимерных покрытий и получение нанокомпозитов. Другой способ получения покрытий - растворение низкомолекулярных фракций фторполимеров в сверхкритическом диоксиде углерода. Этот метод дает возможность не только наносить сверхтонкие покрытия (до 10 нм), но и покрывать внутренние поверхности пористых микропористых изделий.

Анализируются методы получения композитных материалов, основанные на ряде оригинальных подходов.

Рассматривается метод фторирования углеводородных полимеров, что позволяет варьировать многие свойства материалов и изделий из них.

Обсуждаются возможные области применения рассмотренных материалов и технологий, ряд из которых уже реализованы в коммерческих проектах.

## АКТИВАЦИЯ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ

**Булычев Б.М., Кравченко О.В., Илюхина А.В., Севастьянова Л.Г.**

*Химический Факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,  
119992, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1.  
E-mail: b.bulychev@highp.chem.msu.ru*

Развитие водородной энергетики во многом зависит от успешной разработки новых, высокоэффективных и экологически чистых источников водорода. Достаточно удобными для этой цели являются алюминий и магний, которые при их окислении водой способны генерировать (1,24 л/г) и (0,92 л/г) водорода, соответственно. Последний может быть использован в топливных элементах, в частности малогабаритных. Однако, окисление алюминия или магния водой в обычных условиях невозможно вследствие образования на их поверхности прочной оксидной или гидроксидной пленок.

Уникальными средствами для активации алюминия являются легкоплавкие сплавы на основе галлия и индия, которые можно использовать как для приготовления сплавов [1], так и при механическом, или механохимическом действии на компактный металл. Механизм такой активации связан с образованием подвижных пленок галламы на поверхности зерен алюминия, и препятствующих дальнейшему образованию плотных оксидных пленок [2-3].

Подобные системы для активации магния неизвестны, а возможные способы его активации связаны в первую очередь с электрохимическими свойствами. Удобным методом активации явилось химическое осаждение металлов Ni, Fe, Co, Cu из их солей с отличными от магния электрохимическими потенциалами [4].

Интересно отметить, что взаимодействие магния с кристаллогидратами солей рассматривалось еще на I Менделеевском съезде в 1907 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulychev V.M., Kalmykov K.B., J. Alloys Compd., 2005, **397**, 58.
2. Parmuzina A.V., Kravchenko O.V., Int. J. Hydrogen Energy, 2008, **33**, 3073.
3. Ilyukhina A.V., Kravchenko O.V., Bulychev V.M., Shkolnikov E.I., Int. J. Hydrogen Energy, 2010, **35**, 1905.
4. Булычев Б.М., Кравченко О.В., Гулиш О.К., Севастьянова Л.Г., Сизов А.И., Заявка на изобретение, рег.ном.:20211101300 от17.01.2011

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ, проект 10-03-00106а.

## ВИСМУТОВЫЕ СВЕТОВОДЫ: НОВАЯ АКТИВНАЯ СРЕДА ДЛЯ ВОЛОКОННЫХ ЛАЗЕРОВ

**Буфетов И.А.,<sup>а</sup> Дианов Е.М.,<sup>а</sup> Хопин В.Ф.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> Научный центр волоконной оптики Российской Академии Наук, 119333, Москва, ул. Вавилова, 38. e-mail: iabuf@fo.gpi.ru

<sup>б</sup> Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Десятых Российской Академии Наук, 603950, г.Н.Новгород, ул. Тропинина, 49.

До 2005 года волоконные лазеры существовали только как лазеры на ионах редкоземельных элементов. Постоянные поиски новых активных центров в стремлении расширить полосу оптического усиления и лазерной генерации в световодах за рамки, заданные свойствами редкоземельных ионов, привели к созданию первых висмутовых волоконных лазеров и усилителей [1]. В ходе дальнейших исследований было показано, что висмутовые волоконные световоды с сердцевиной на основе кварцевого стекла, легированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  и/или  $\text{P}_2\text{O}_5$  позволяют получить оптическое усиление и лазерную генерацию в очень широком спектральном диапазоне от 1150 до 1550 нм (см. обзор [2]). Эффективность созданных висмутовых волоконных лазеров, работающих в непрерывном режиме, в различных частях указанного диапазона длин волн достигает 50%, а максимальная достигнутая выходная мощность превышает 10 Вт. За последний год на основе прогресса в технологии изготовления световодов были впервые созданы висмутовые оптические усилители в диапазоне около 1300 нм - 1500 нм, что принципиально решает задачу расширения полосы длин волн излучения, используемой в системах волоконной связи с соответствующим увеличением их пропускной способности [3].

В настоящее время не существует модели висмутового активного центра (ВАЦ), адекватно описывающего имеющиеся экспериментальные результаты. Ведутся активные исследования свойств ВАЦ, формирующихся в стеклах различного состава при легировании висмутом, с целью определения физико-химической природы ВАЦ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дианов Е.М., Двойрин В.В., Машицкий В.М., Умников А.А., Яшков М.В., Гурьянов А.Н., Квантовая электроника, 2005, **35**, 1083-1084.
2. Bufetov I.A., Dianov E.M., Laser Physics Letters, 2009, **6**, 487-504.
3. Bufetov I.A., Melkumov M.A., Khopin V.F., Firstov S.V., Shubin A.V., Medvedkov O.I., Guryanov A.N., Dianov E.M. Proc. of SPIE Vol. 7580, 758014-1-9, 2010.

## ФОТОРЕФРАКЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРА-15-КРАУН-5-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ РУТЕНИЯ(II) И ГАЛЛИЯ(III) ПРИ 1064 И 1550 НМ

**Ванников А.В., Горбунова Ю.Г., Гришина А.Д., Некрасов А.А.,  
Ларюшкин А.С., Енакиева Ю.Ю., Лапкина Л.А., Кривенко Т.В.,  
Савельев В.В., Цивадзе А.Ю.**

*Учреждение РАН Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина, 119991, Москва, Ленинский просп., 31;  
e-mail: van@elchem.ac.ru*

Методом АСМ измерено, что тетра-15-краун-5-фталоцианинат рутения(II) с аксиально - координированными молекулами этилизоникотината  $(R_4Pc)Ru(EIN)_2$ , в результате нескольких циклов нагрев - медленное охлаждение формирует супрамолекулярные ансамбли (СА) протяженностью до 1.5 мкм, которые обуславливают распространение электронного оптического поглощения и фотоэлектрической чувствительности до 1700 нм. Как показано на рис. 1, композиты из ПВК и  $(R_4Pc)Ru(EIN)_2$  обеспечивают ФР усиление лазерных лучей длиной волны 1550 нм. На рис. 2 показано, что композиты из ПВК и СА комплексов Ga(III) усиливают лазерные лучи длиной волны 1064 нм. Способность усиливать лазерные лучи ИК диапазона делает эти материалы обещающими для применения в телекоммуникационных технологиях (1550 нм) и оптической медицинской диагностике (1064 нм).

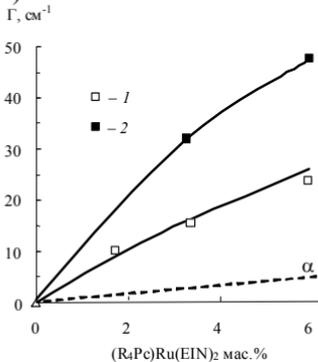


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость коэффициента усиления  $\Gamma$  при 1550 нм от процентного содержания  $(R_4Pc)Ru(EIN)_2$  в ПВК.  $E_0 = 100$  В/мкм,  $I_1(0) = I_2(0) = 0.425$  Вт/см<sup>2</sup> (1), перед измерением  $\Gamma$  композит освещали в течение 3 минут сплошным светом при 633 нм (предосвещение) (2),  $\alpha$  - коэффициент поглощения.

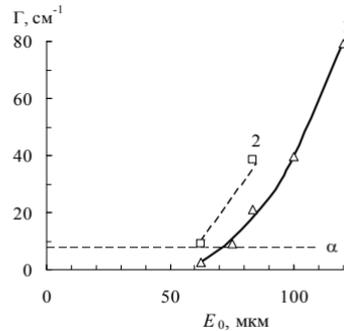


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость коэффициента усиления  $\Gamma$  при 1064 нм в композите из ПВК и  $(R_4Pc)Ga(OH)$  от приложенного поля  $E_0$  без предосвещения (1) и с предосвещением (2)

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-00260).

## ГЕНЕЗИС БЛИЖНЕГО И ДАЛЬНЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В РАСПЛАВАХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФАЗАХ $3d$ -Me

**Ватолин Н.А., Полухин В.А., Белякова Р.М., Курбанова Э.Д.**

*Институт металлургии УрО РАН, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена,  
101, e-mail:vatolin@imet.mplc.ru*

Ранее установлено, что в области фазовых переходов плавления и кристаллизации сплавов имеет место структурная наследственность, проявляющаяся в сохранении некоторых структурных элементов фаз-прекурсоров [1]. Последующими исследованиями методом МД-моделирования ближнего порядка расположения атомов показано, что структура в группировках из атомов металла характеризуется икосаэдрической симметрией, объемная доля которой увеличивается в процессе заковки. Скорость структурных перестроек из-за высокой лабильности в кластерах многократно возрастает в сравнении с диффузионными перестройками, протекающими в макрообъемах композита. На стадии предплавления образуется фаза с рыхлой ОЦК-подобной структурой, т.е. наблюдается увеличение количества искаженных многогранников, топологически близких полиэдру Вороного с индексами (0608). С увеличением числа атомов в моделях эти изменения становятся более выраженными, что указывает на смену механизма структурных трансформаций, фиксируемых перепадами (появление гистерезиса) на калорической кривой. На стадии предплавления возникают также мелкомасштабные короткоживущие политетраэдрические фрагменты ГЦК и ГПУ координаций, конгруэнтные масштабно растущим геликоидально организованным икосаэдрическим, но уступающие им по плотности. Фрагменты ГЦК- и ГПУ-координаций классифицируются нами как политетраэдрические упаковки Фриауфа. Объединяясь, они формируют следующие по иерархии структурные геометрические единицы, сростающиеся по граням (геликоид Бердийка-Коксетера). Для пространственного упорядочения нанофрагментов фаз с различными типами симметричных форм служит кластер-кентавр, (плотная упаковка 561-вершинного икосаэдра с одной орбитой правильных гексагонов  $\langle 3,5 \rangle$ ). С этого момента начинается переход от нанокластерных форм к макросостояниям. Возможность контроля процессов структурирования и фазообразования на уровне кластеризации и нуклеации кристаллитов открывает перспективы целенаправленного синтеза новых функциональных сплавов и супрамолекулярных структур.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985. 288 с.

## НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НОВОЙ ТЕХНИКИ

Волков Г.М.

*МГТУ «МАМИ» 107023 Москва, Б.Семеновская, 38 [recom@list.ru](mailto:recom@list.ru)*

Новая техника нуждается в материалах с техническими характеристиками, многократно превышающими достигнутый уровень. Однако традиционные способы повышения их свойств практически исчерпали себя. Дополнение традиционной технологии потенциальными возможностями нанотехнологии позволяет преодолеть тупиковую ситуацию.

Многократное повышение уровня потребительских свойств машино-строительных материалов может быть достигнуто при размере дискретных элементов структуры материала менее определенного критического разме-ра (**d** **кр.**), который, по нашим данным, составляет около 10 нм.<sup>1</sup>

Экспериментальная проверка теоретических положений выполнена на примере углерода в аллотропной модификации графита, что представляло значительный научный и практический интерес.

По предлагаемой технологии наноразмерный наполнитель формируется одновременно с матрицей, т.е. технология является моностадийной: в реак-тор поступает сырье, а из реактора выходит конечный продукт – объемный наноматериал. Технологический процесс отработан на пластинах, трубах и натуральных изделиях в производственных условиях.

Углеродный наноматериал многократно превосходит показатели угле-родных материалов традиционной технологии: по прочностным показате-лям - в 3 раза, по коэффициенту трения - в 5 раз, по коэффи-циенту катод-ного распыления - в 15 раз, по окислительной стойкости - до 300 раз. Кро-ме того, он химически и биологически инертен, не-проницаем для жидкос-ти и газа, радиационностоек, а по высокотем-пературной удельной проч-ности превосходит вольфрам.

Уникальные свойства и промышленная технология наноматериала, обеспечивают работоспособность изделий современного машинострое-ния, не имеющих аналогов в мировой практике.<sup>2</sup>

Теоретические основы моностадийной технологии объемных на-номате-риалов, реализованные на модельной системе углерод-углерод, предст-авляют практический интерес для создания широкой гаммы принципиально нового класса объемных наноматериалов со свойства-ми выше мирового уровня из исходного сырья любого другого хими-ческого состава.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Волков Г.М. Нано- и микросистемная техника, № 5,2006, 34.
2. Волков Г.М. Объемные наноматериалы. – М.: КноРус, 2011. – 168 с.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ДИНАМИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

**Гайдадин А.Н.<sup>а</sup>, Нафикова Р.Ф.<sup>б</sup>, Навроцкий В.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> *Волгоградский государственный технический университет,  
400131, Волгоград, пр. В.И.Ленина 28,  
e-mail: htj212@vstu.ru*

<sup>б</sup> *ОАО «Каустик», 453110, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак,  
ул.Техническая 32*

Высокие эксплуатационные и привлекательные технологические свойства обеспечили динамическим термоэластопластам обоснованное признание потребителей<sup>1</sup>. Тенденции получения новых типов материалов ориентированны как на расширение числа используемых полимеров, так и на особенностях формирования структуры матрицы термоэластопласта<sup>2,3</sup>.

Исследованы динамические термоэластопласты на основе комбинаций бутадиен-нитрильный, изопреновый, этилен-пропиленовый, акрилатный, фторкаучук, хлорсульфированный полиэтилен в качестве эластомерной составляющей и полиолефин, полиамид, полистирол в качестве термопластичной составляющей. Показано влияние природы полимеров на реологические, деформационно-прочностные и эксплуатационные свойства материалов. Следует отметить особенности формирования структуры композиции, полученной в процессе динамического смешения термопластичной и эластомерной составляющей. Характерным является наличие наряду с фазами полимеров значимого межфазного слоя, формирующегося в процессе смешения из расплава термопласта и каучука.

Проведен подбор эффективных вулканизирующих систем для каждой полимерной пары. Исследованы кинетические характеристики процесса динамической вулканизации выбранных композиций. Полученные данные позволяют прогнозировать параметры вулканизационной сетки в зависимости от типа полимера, вулканизирующей системы и технологических приемов изготовления термоэластопластов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Вольфсон С. И. Динамически вулканизированные термоэластопласты: Получение, переработка, свойства. // – М.: Наука, 2004. – 173 с.
2. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. – 304 с.
3. Пол Д. Р., Банкел К. Б. Полимерные смеси. СПб.: Научные основы и технологии, 2009.- 606 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ЕТАЛЛОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

**Галанов А.И., Корнев Я.И., Сапрыкин Ф.Е., Юрмазова Т.А.,  
Яворовский Н.А., Лобанова Г.Л., Журавков С.П.**

*Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина 30  
e-mail: and-galanov@yandex.ru*

Одним из важных направлений нанотехнологии является получение наноразмерных порошков металлов, оксидов, композиционных материалов. С точки зрения упрощения процесса и снижения стоимости получаемых порошков значительный интерес представляет метод электроимпульсной эрозии металлических гранул в жидких средах. Применение данного метода позволяет значительно упростить конструкцию реактора и свести к минимуму процесс подготовки исходных материалов, а также значительно расширить гамму получаемых продуктов (металлические порошки, индивидуальные оксиды, различные композиционные материалы)<sup>1,2</sup>.

Основной задачей работы было изучение процесса получения микро и наноразмерных частиц при диспергировании железа, алюминия, цинка, серебра и меди в водных растворах и предельных углеводородах.

Согласно полученным данным при электроискровом диспергировании металлов в углеводородах наблюдается образование металлических частиц с аморфным слоем углерода. Полученные железоуглеродные частицы показали высокую эффективность при сорбционной очистке водных сред, а также как системы адресной доставки противоопухолевых препаратов<sup>3</sup>. Нанопорошки на основе серебра и меди с аморфным слоем углерода перспективны в области получения проводящих слоев на диэлектрических подложках. При диспергировании металлов в водных растворах на примере цинка, алюминия, железа показана возможность получения частиц оксидов различной морфологии и фазового состава в зависимости от условий проведения процесса и химического состава дисперсионной среды.

На основе изучения физико-химических закономерностей протекания процесса предложен механизм формирования микро- и наноразмерных частиц в неравновесных условиях импульсного электрического разряда.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Berkowitz A. E., Walter J. L. J. Mater. Res., 1987, 2, 277.
2. Даниленко Н.Б., Галанов А.И., Корнев Я.И. и др. Нанотехника, 2006, 4(8), 81.
3. Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Савельев Г.Г. и др. Сибирский онкологический журнал, 2008, 3 (27), 50.

## МИКРОКОНТЕЙНЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Гилевская К.С., Шутова Т.Г., Агабеков В.Е.

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
220141, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ф Скорины, 36  
e-mail: k\_hilevskay@mail.ru*

Полиэлектролитные оболочки и капсулы на основе биополимеров представляют интерес в связи с перспективой их применения в качестве чувствительных микро- и наноконтейнеров, пригодных для инкапсулирования биологически-активных веществ, включая молекулы лекарств и ферментов. К основным достоинствам микрокапсул на основе полисахаридов можно отнести биосовместимость и возможность регулирования состава оболочки.

Разработана методика синтеза сферических микрочастиц  $\text{CaCO}_3$ , содержащих заданное количество полисахарида (пектина, карбоксиметилцеллюлозы, альгиновой кислоты), пригодных для получения биополимерных микрокапсул. Впервые получены полые и содержащие во внутреннем объеме биополимер (пектин, альгиновая кислота) микрокапсулы на основе белка протамина и полисахаридов (хитозана, альгиновой кислоты и пектина), имеющие диаметр 3-5 мкм и толщину микрокапсульной стенки от 20 до 100 нм.

Установлено, что полые микрокапсулы протамин/пектин являются устойчивыми в диапазоне pH от 2-9 и имеют pH-зависимую проницаемость оболочки. Показано, что на морфологию и свойства получаемых биополимерных микрокапсул оказывает влияние как тип используемой карбонатной матрицы так и условия ее растворения (использование комплексона Трилона Б или 0,1 н соляной кислоты).

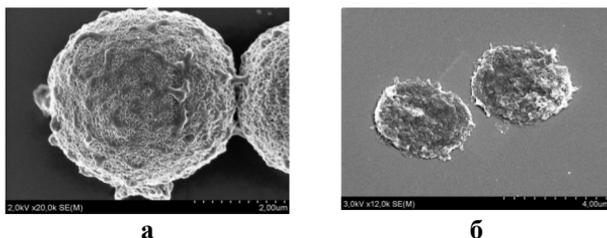


Рис. РЭМ изображения микрочастиц  $\text{CaCO}_3$ , покрытых мультислойной оболочкой хитозан/пектин (а) и микрокапсул протамин/пектин, полученных после растворения ядра (б).

Сформированные композиционные микрокапсулы были использованы в качестве микроконтейнеров для эффективного локального концентрирования биологически-активных веществ (фермента пероксидазы хрена и дженерика препарата Иматиниб).

## РОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ $Zr_{0.97}Y_{0.03}O_2$ В СТАБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ

**Горбань О.А., Синякина С.А., Волкова Г.К., Горбань С.В.,  
Глазунова В.А., Константинова Т.Е.**

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72, e-mail: matscip@aim.com*

Наноразмерный тетрагональный диоксид циркония (PZT) перспективный материал для использования во многих направлениях современного материаловедения. Однако, несмотря на огромное количество работ, посвященных стабилизации тетрагональной фазы и предложенных механизмов, вопросы о причинах стабилизации метастабильной тетрагональной фазы все еще остаются дискуссионными. Интересными в этом плане являются исследования конкурентного влияния на процесс формирования метастабильной тетрагональной фазы допирования редкими землями, на-пример иттрием, механизм стабилизации которыми сводится к генерированию кислородных вакансий в решетке (объеме кристалла) и фторид ионов как поверхностно-активных агентов, изменяющих состояние поверхности. Они позволяют выявить роль поверхности при формировании метастабильных высокотемпературных фаз в наноразмерном PZT. На основе анализа данных ДСК, ЭПР и ИК спектроскопии показано, что введение в систему  $ZrO_2$  ионов  $Y^{3+}$  с меньшим зарядом и координационным числом существенно снижает вероятность обобществления и последующей оксоляции поверхностных ОН групп и тем самым генерирует на соседних атомах циркония ОН группы терминального типа, уход которых приводит к образованию вакансий в системе. Методами ДСК, ИК Фурье спектроскопии показано, что модификация поверхности ксерогеля фторид ионами проходит в результате их обмена с терминальными ОН группами поверхности наночастиц  $Zr_{0.97}Y_{0.03}O_2$ . Показано, что замещение ОН групп на фторид ионы блокирует канал образования вакансий, что одновременно с возникновением сильного индукционного эффекта приводит к дестабилизации метастабильного состояния  $Zr_{0.97}Y_{0.03}O_2$  в результате снижения вероятности достижения необходимой степени нестехиометричности. Рассмотрены вопросы влияния природы прекурсоров на состояние поверхности наночастиц и процессы стабилизации. Таким образом, реализация метастабильного тетрагонального состояния в системах на основе диоксида циркония, в том числе и в легированных редкими землями, будет зависеть от способности поверхности генерировать вакансии за счет десорбции с ее поверхности ОН групп терминального типа.

Работа выполнена при поддержке гранта ЦГНТП Украины «Нанотехнологии и наноматериалы».

## СОЗДАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНТИФРИКЦИОННЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ С ТЕРМОРЕАКТИВНОЙ И ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЕЙ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ

Горынин И.В.

*ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», Россия, 191015, Санкт-Петербург,  
ул. Шпалерная, д. 49, mail@crism.ru*

ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» созданы и внедрены в промышленность новые высокопрочные экологически чистые, не требующие масляной смазки антифрикционные углепластики трех классов: эпоксидные, фенольные и полигетероариленовые. Эти материалы превосходят в 10-20 раз по прочности и износостойкости традиционные полимерные антифрикционные материалы, характеризуются размерной стабильностью, вибростойкостью, способностью надежно работать при воздействии динамических нагрузок и высоких гидростатических давлениях практически с любой смазкой и с контртелами из различных материалов.

Улучшение триботехнических свойств антифрикционных углепластиков достигается модификацией полимерной матрицы и углеродных волокон на молекулярном, нано- и макроуровнях, а также введением дополнительных структурных элементов (нано- и микромодификаторов).

На примере эпоксидных матриц и углепластиков УГЭТ показано, как трибохимическая активность эпоксидных полимеров повышается на молекулярном уровне направленным регулированием строения исходных компонентов (олигомера и отвердителя) введением в их состав хлора и азота или фосфора и азота.

Рассмотрено влияние наномодификаторов – углеродных, нанофторопласта, нанометаллов; микромодификаторов – металлических сплавов, дихалькогенидов, комплексных модификаторов. Установлено, что нано- и микромодификаторы повышают износостойкость углепластиков в 5-10 раз.

Задача снижения коэффициента трения в 2 раза была решена путем модификации углепластиков фторопластом – разработкой бинарных опор. Рассмотрен механизм трения и образования нанофторопластовой пленки трения на поверхности фрикционного контакта.

Значительное внимание уделено теплостойким углепластикам с рабочей температурой 200°C. Такая высокая теплостойкость обеспечивается за счет применения в качестве матрицы ПКМ полигетероариленов, в частности полифениленсульфида. Приведены результаты триботехнических, прочностных испытаний при температурах до 200°C.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ КРЕМНИЯ

Гусев А.В.

*Институт химии высокочистых веществ РАН  
603950 Н. Новгород, ГСП-75, ул. Троицина, 49  
e-mail: gusev@ihps.nnov.ru*

Разработаны методы получения высокочистых монокристаллов стабильных изотопов кремния 28, 29, 30. Схема получения включает стадии разделения изотопов кремния в виде  $\text{SiF}_4$ , химическое превращение  $\text{SiF}_4$  в моносилан и его очистку, получение поликристаллического кремния путем термического разложения моносилана и выращивание монокристаллов методом бестигельной зонной плавки. Получены монокристаллы кремния 28 с содержанием основного изотопа более 99,99 %, кремния 29 и 30 изотопной чистотой более 99,9 %. Содержание лимитирующих химическую чистоту примесей кислорода и углерода менее  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . По изотопной и химической чистоте полученные монокристаллы Si-28, 29 превосходят образцы, полученные ранее.

Анализируется влияние изотопного состава на теплофизические и оптические свойства, параметры зонной структуры. Приведены результаты измерений теплоемкости, теплопроводности, спектров фотолюминесценции, комбинационного рассеяния и оптического поглощения в широком интервале температур. На основании смещения полосы поглощения в ИК-спектрах в области межзонных электронных переходов оценено влияние массы изотопа на ширину запрещенной зоны  $\Delta E_g$ . Зависимость ширины запрещенной зоны от массы изотопа  $M$  ( $\Delta E_g = A + BM^{-1/2}$ ) согласуется с теоретическими результатами.

Методом интерференционной рефрактометрии в оптическом диапазоне 1.05 – 25.5 мкм впервые определены значения показателя преломления монокристаллов Si-28,29,30. Показатель преломления повышается с уменьшением массы изотопа. Различие составляет  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  на единицу атомной массы.

Исследованы спектры фотолюминесценции экситон-примесных комплексов для примесей бора и фосфора в высокочистом моноизотопном кремнии-28. Впервые выявлена тонкая структура спектров, не проявляющаяся в кремнии с природным изотопным составом. Из исследований спектров ЭПР моноизотопного кремния-29 оценен вклад сверхтонкого спинового взаимодействия ядер с электронами проводимости.

Обсуждаются возможные области практического применения высокочистых монокристаллов изотопов кремния и актуальные направления дальнейших исследований.

## О ПРИНЦИПАХ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ КОРРОЗИИ БЕТОНА И АРМАТУРЫ

**Гусев Б.В., Файвусович А.С.**

*Российская инженерная академия, Россия, 125009, г. Москва, Газетный пер. 9,  
стр. 4, e-mail: info-rae@mail.ru.*

В настоящее время во всех развитых странах накоплены обширные экспериментальные данные и ведутся масштабные исследования по совершенствованию существующих и разработке новых математических моделей коррозии бетона и арматуры. Значение указанных работ очевидно.

Все разработанные модели можно разделить на два типа. В моделях первой группы принимается, что процессы коррозии лимитируются процессами диффузионного переноса, в моделях второго типа дополнительно учитываются различные стадии процесса коррозии [1, 2].

Выполненный авторами анализ показал, что наиболее существенным недостатком разработанных моделей является то, что в них не учтена наиболее существенная стадия процесса коррозии – диффузионный перенос вещества в зону реакции. Действительно, дисперсно распределённые в матрице химически активные частицы расположены за пределами продольно ориентированных капилляров (1D) и перенос вещества к ним возможен только по системе радиально расположенных микрокапилляров. Авторами разработаны модели, которые основываются на исследовании процессов с использованием микроструктурного элемента (3D). В частности, получено аналитическое решение для случая атмосферной коррозии [1]. Анализ полученного решения и результатов численного моделирования показал, что использование схемы (3D) позволяет получать качественно и количественное соответствие с экспериментальными данными. При этом количество используемых поправочных коэффициентов или параметров резко сокращается. Анализ моделей коррозии арматуры рассмотрен в [2].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев Б. В., Файвусович А. С. Физико-математическая модель процессов атмосферной коррозии бетона // Науковий вісник ЛНАУ. Серія „Технічні науки” № 14. Луганськ, 2010.-с. 217-228.

2. Гусев Б. В., Файвусович А. С. Физико-математическая модель процессов коррозии арматуры железобетонных конструкций в агрессивных средах. Теория. – М.: Научный мир, 2009-54с.

## ПОЛУЧЕНИЕ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ВИСМУТОМ,- НОВЫЙ ПРОРЫВ В ЛАЗЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

**Гурьянов А.Н.,<sup>а</sup> Дианов Е.М.,<sup>б</sup> Хопин В.Ф.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> *Институт Химии высокочистых веществ им. Г.Г.Десятых Российской Академии Наук, 603950, г.Н.Новгород, ул. Тропинина,49,  
e-mail:guryanov@ihps.nnov.ru.*

<sup>б</sup> *Научный центр волоконной оптики Российской Академии Наук, 119333, Москва, ул. Вавилова,38.*

Волоконные лазеры являются одним из наиболее ярких достижений современной квантовой электроники, волоконной оптики и химии высокочистых веществ. Одним из основных элементов волоконного лазера является специальный световод с малыми оптическими потерями. В качестве активных добавок в сердцевину световода используются редкоземельные элементы (Er, Yb, Nd, Tm и др.).

Однако в области прозрачности кварцевого стекла у РЗЭ отсутствует люминесценция в диапазоне длин волн 1180-1500 нм. Поэтому возникла необходимость в поиске новых активных добавок. В 2001 году японские исследователи [1] открыли широкую полосу люминесценции в диапазоне длин волн 1100-1500 нм в стеклах на основе диоксида кремния с добавкой оксида висмута. Волоконные световоды на основе высокочистого кварцевого стекла, легированного висмутом, впервые были получены в результате совместных работ ИЦВО РАН и ИХВВ РАН в 2005 году [2]. Для получения световодов использовался метод химического осаждения внутри кварцевой трубки (MCVD-метод), модернизированный для введения соединений висмута. В качестве исходных соединений висмута использовались летучие соединения или растворы солей. Были получены световоды с сердцевиной следующих составов:  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и исследованы их оптические свойства. Исследования показали, что положение полос люминесценции и их ширина сильно зависят от состава стекла сердцевины. На базе разработанных волоконных световодов в Научном центре волоконной оптики РАН получено оптическое усиление и непрерывная лазерная генерация с КПД до 50% (при комнатной температуре) в спектральном диапазоне 1140-1550 нм.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. *Fujimoto Y., Nakatsuka M., Jpn. Appl. Phys., 2001, 40, L279-1281.*
2. *Дианов Е.М., Двойрин В.В., Машинский В.М., Умников А.А., Яшков М.В., Гурьянов А.Н., Квантовая электроника, 2005, 35, 1083-1084.*

## УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ (НАНОРАЗМЕРНЫЕ) МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Re И d-ЭЛЕМЕНТОВ V-VIII ГРУПП.

**Дробот Д.В.<sup>1</sup>, Чернышова О.В.<sup>1</sup>, Крыжовец О.С.<sup>1</sup>, Мазилин И.В.<sup>1</sup>, Шевельков А.В.<sup>2</sup>, Смирнова К.А.<sup>1</sup>, Цодиков М.В.<sup>3</sup>, Чистяков А.В.<sup>3</sup>, Петракова О.В.<sup>1</sup>, Ильин Е.Г.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 119571, Российская Федерация, Москва, В-571, пр. Вернадского 86, e-mail: [dvdrobot@mail.ru](mailto:dvdrobot@mail.ru), [oxcher@mail.ru](mailto:oxcher@mail.ru)

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический Факультет, 119991, Российская Федерация, Москва, ГСП-1, Ленинские горы

<sup>3</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской Академии Наук, 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинский проспект 29.

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской Академии Наук, 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинский проспект 31.

Сообщение посвящено обобщению результатов исследований по синтезу моно-, гетерометаллических и гетеролигандных алкоксопроизводных рения и d-элементов V-VIII групп и применению их в качестве предшественников в процессах получения ультрадисперсных (> 100 нм) и наноразмерных (< 100 нм) материалов

Развиты различные варианты электрохимического (анодное растворение металлов в обезвоженных ROH (R = Me, Et, Pr<sup>i</sup>, Bu<sup>n</sup>) синтеза  $Re_xM_yO_z(OR)_m$  (M = Mo, W, Nb, Ta, Ni, Co) (I) и способы получения, основанные на взаимодействии  $M_x(OR)_y$  с высшим оксидом  $Re_2O_7$ .

Показано, что термическое разложение (I) в различных атмосферах (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) позволяет, в зависимости от условий проведения процессов, получать различные функциональные материалы на основе рения при низких (< 500°C) температурах.

Установлена высокая каталитическая активность биметаллических (Re-W) и (Re-Ta) катализаторов, полученных с использованием (I) в качестве предшественников, в процессах получения моторных топлив (или присадок к ним) из возобновляемых источников.

Авторы выражают благодарность РФФИ (проекты 06-03-32444 и 09-03-00328) за финансовую поддержку и профессорам Г.А.Сейсенбаевой и В.Г. Кесслеру (Department of Chemistry SLU, Uppsala, Sweden) за творческое содружество.

**АКТИВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ****Евтушенко Е.И., Морева И.Ю., Сыса О.К.**

*Белгородский государственный  
технологический университет им. В.Г. Шухова,  
308012, Белгород, улица Костюкова 46,  
e-mail: eveviv@intbel.ru*

Развитие технологии керамики непосредственно связано с установлением закономерностей структурообразования, направленным осуществлением активизационных и стабилизационных процессов, которые определяют поведение материалов на любой из стадий технологического цикла и, в конечном итоге, приводят к формированию требуемого комплекса свойств у готовых изделий. Известно, что неупорядоченность кристаллической структуры или активности вещества существенно влияет на его реакционную способность.<sup>1</sup> Кроме того, структурные изменения в сырье могут приводить к нестабильности реотехнологических свойств литьевых и пластических суспензий и масс, усложнению процесса формования, влиять на процессы спекания и качество готовой керамической продукции.<sup>2,3</sup>

Показано, что управление структурообразованием твердофазных материалов возможно с использованием методов активации (механическое и термическое воздействие) и стабилизации в условиях действия эффекта адсорбционного пластифицирования.<sup>2-5</sup> При этом возможно как изменение свойств исходного сырья, так направленное формирование нового комплекса свойств у искусственно создаваемых полупродуктов (керамические прекурсоры, вяжущие). Использование эти приемов позволяет направленно управлять технологическими характеристиками исходных шликеров и суспензий с получением искусственных керамических связующих с уникальными характеристиками и перейти к получению новых керамических композитов с требуемым комплексом свойств.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
2. Евтушенко Е.И. Активационные процессы в технологии строительных материалов. - Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2003. – 209 с.
3. Евтушенко Е.И., Сыса О.К., Морева И.Ю. Управление свойствами сырья, литейных систем и паст в технологии тонкой керамики сырья // Строительные материалы. 2007. №8. С. 16-17.
4. Способ изготовления керамических изделий. Патент РФ № 2391309, 2010/ Евтушенко Е.И., Сыса О.К., Бредихина А.И.
5. Способ приготовления керамического шликера. Патент РФ № 2392248, 2010/ Евтушенко Е.И., Морева И.Ю., Дороганов В.А., Скиба А.А.

Работа при финансовой поддержке Аналитической ведомственной целевой программы, проект 2.1.2/12493.

## ДЕФОРМАЦИЯ ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИОЛЕФИНОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

**Ефимов А.В.,<sup>а</sup> Трофимчук Е.С.,<sup>а</sup> Никонорова Н.И.,<sup>а</sup> Никитин Л.Н.,<sup>б</sup>  
Вольнский А.Л.,<sup>а</sup> Бакеев Н.Ф.,<sup>а</sup> Хохлов А.Р.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы 3,  
e-mail: efimov@genebee.msu.ru

<sup>б</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской Академии Наук, 119991, Москва, ул. Вавилова 28

Исследован процесс одноосной деформации пленок частично-кристаллических полиолефинов – изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) – в среде сверхкритической двуокиси углерода (СК-СО<sub>2</sub>) при давлениях 5-30 МПа и температурах 35-75°С. Установлено, что деформация частично кристаллических полимеров в среде СК-СО<sub>2</sub> проходит по механизму делокализованного крейзинга и приводит к формированию открыто-пористой структуры нанометрического уровня дисперсности. Максимальное значение пористости для исследованных полиолефинов составило 35 - 40 об.%, средний диаметр пор 4 - 10 нм. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния диаметр фибрилл, соединяющих стенки крейзов, образующихся в образцах ПЭВП и ПП, составляет ~10 нм, а удельная поверхность фибрилл достигает величины 100 – 150 м<sup>2</sup>/г.

Максимальная эффективность СК-СО<sub>2</sub> как крейзующего агента наблюдается в сверхкритической области давлений, где плотность газа приближается к плотности низкомолекулярных жидкостей.

В работе рассмотрен механизм действия газообразных сред при высоких давлениях на процессы образования и развития крейзов в частично-кристаллических полимерах.

Представленные данные показывают, что сверхкритический диоксид углерода, являющийся экологически чистой, пожаробезопасной средой, можно эффективно использовать для получения нанопористых полимерных материалов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-03-00827), гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-4371.2010.3) и Госконтракта № 02.740.11.0143.

## МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ МЕТАЛЛОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.

*Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
142432, Черноголовка Московской области, просп. акад. Семенова, 1,  
e-mail: dzhardim@icp.ac.ru*

Макромолекулярные карбоксилаты металлов являются объектом интенсивных исследований в последние годы, благодаря уникальным каталитическим, оптическим, магнитным и другим свойствам, а также в качестве перспективных прекурсоров новейших наноконструктивных функциональных материалов.<sup>1,2</sup> Исследования в этом направлении имеют не только практическое, но и фундаментальное значение. Это проблемы взаимосвязи молекулярного строения с реакционной способностью непредельных карбоксилатов металлов, содержащих атом металла в непосредственной близости от кратной связи лиганда.

Особое внимание уделено строению мономерных и макромолекулярных карбоксилатов металлов, природе координации карбоксилат иона, электронному и валентному состоянию металла, специфике связи металл-органический лиганд. Обсуждается роль кинетических и стереохимических эффектов в основных стадиях полимеризации и сополимеризации таких металлодержащих мономеров. Получены и охарактеризованы металлокомплексы на основе непредельных моно- и дикарбоновых кислот (акриловой, метакриловой, фумаровой, малеиновой, ацетилендикарбоновой и др.). Разработан подход к синтезу структурно-однородных макромолекулярных металлокомплексов посредством гомо- и сополимеризации солей непредельных кислот. Термические превращения рассматриваемых комплексов в твердой фазе представляют уникальный путь для создания наноконструктивных материалов.<sup>3</sup> Обсуждаются состав и строение получаемых металлополимерных наноконструктивов, их каталитические и магнитные свойства.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. – М.: Физматлит, 2009. – 400 с.
2. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Kestelman V.N. Macromolecular Metal Carboxylates and Their Nanocomposites. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. – 305 p.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения наноконструктивов. *Успехи химии*, 2011, **80**, 272.

## О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ НАНОЧАСТИЦ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

**Зайцев А.А.,<sup>а</sup> Сидоренко Д.А.,<sup>а</sup> Левашов Е.А.,<sup>а</sup> Курбаткина В.В.,<sup>а</sup>  
Рупасов С.И.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
119049, Москва, Ленинский проспект 4,  
e-mail: levashov@shs.misis.ru*

Разработаны металломатричные композиты (ММК) на основе кобальта, никеля, железа и меди, применяемые в качестве связок при производстве алмазного режущего инструмента. Установлены закономерности влияния различных нанодисперсных легирующих добавок на структуру и свойства порошковых металломатричных композитов. Показано, что сравнительно небольшое количество (менее 5об.%) упрочняющих наночастиц улучшает одновременно механические и трибологические свойства связок, а также прочность алмазоудержания. Превышение количества вводимых наночастиц приводит к скоплению конгломератов в межчастичных порах связки, что затрудняет процесс компактирования. В горячепрессованных образцах упрочняющие фазы были найдены как на границах, так и внутри зерен.

Были рассмотрены две группы легирующих добавок: 1- наночастицы ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ), химически инертные по отношению к связке и алмазу; 2- химически активные наночастицы (W, WC, Mo). Кинетика и механизм спекания зависят от природы химического взаимодействия наночастиц со связкой. Полученные по технологии горячего прессования ММК показали повышенную на 5–10 HRV твердость, на 50% прочность на изгиб и износостойкость - от 2 до 10 раз. Предложена гипотеза, объясняющая влияние наночастиц на алмазоудержание.

Применение дисперсно-упрочненных связок в алмазном режущем инструменте позволило получить 2- кратное увеличение срока службы без снижения скорости резания армированного железобетона.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Levashov, E.; Kurbatkina, V.; Alexandr, Z. Improved Mechanical and Tribological Properties of Metal-Matrix Composites Dispersion-Strengthened by Nanoparticles. //Materials 2010, 3, 97-109
2. Patents of Russia No. 2286241, 2286242, 2286243 of 14.11.2005 and Int. Patent PCT/RU2006/000491 of 25.09.06, WO 2007/055616 of 18.05.2007 by Levashov E.A., Andreev V.A., Kurbatkina V.V.

## **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЖИДКОФАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ**

**Захаров А.Г., Агафонов А.В., Королев В.В**

*Институт химии растворов РАН, 153045 Иваново, ул. Академическая  
1-E-mail agz@isc-ras.ru*

Особое место в ряду функциональных жидкофазных материалов занимают жидкие многокомпонентные системы, выполняющие свои функции в силовых полях (электрическое, магнитное поле и др.). К таким материалам, в частности, относятся магнитные и электрореологические жидкости. Указанные материалы перспективны для использования в компактных высокоэффективных устройствах в технике, медицине, электронике, робототехнике и др.

В докладе приводится золь-гель синтез дисперсной фазы электрореологических жидкостей. Исследования электрореологических и магнитных свойств соответственно электрореологических и магнитных жидкостей. Особое внимание уделяется физико-механическим свойствам электрореологических жидкостей, влиянию напряженности постоянного и переменного электрического поля на электрореологический отклик. Обсуждается вопрос о природе магнетокалорического эффекта.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Президиума РАН №7, №27 Грантов РФФИ 06-03-08908а, 07-03-00300а, 09-03-12219офи м

## НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

**Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Шворнева Л.И.,  
Куцев С.В., Юрков Г.Ю.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Москва, Ленинский пр., 49, e-mail: ivitcheva@mail.ru*

На основе установления закономерностей реакций взаимодействия сверхкритических спиртов (изопропанола и этанола) с различными неорганическими соединениями разработаны методы синтеза наноконпозитов, состоящих из трехмерных упорядоченных опалоподобных матриц (ОМ) и мезапористых силикагелей (удельная поверхность до  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ ) с наночастицами различных металлов, интерметаллидов, биметаллических образований.

3D-наноконпозиты на основе ОМ получены путем взаимодействия солей и оксидов различных элементов (Ni, Co, Fe, Cu и их двойных и тройных смесей), внедренных в опаловую матрицу и мезапористый кремнезем, со сверхкритическим изопропанолом. По данным РФА и ПЭМ наноконпозиты представляют собой рентгеноаморфную опаловую матрицу, в пустотах которой содержатся кристаллические наночастицы индивидуальных металлов, их смесей или биметаллических частиц различной морфологии, размеры которых не превышают диаметр пор ОМ. Конпозиты на основе мезапористого силикагеля после обработки в СК спиртах остаются рентгеноаморфными из-за высокой дисперсности металлической фазы (преобладающий размер пор  $\sim 4 \text{ нм}$ ). При восстановлении соединений кобальта в СК условиях образуется низкотемпературная гексагональная модификация  $\alpha\text{-Co}$ , которая при термообработке в инертной атмосфере переходит в кубическую. При восстановлении соединений никеля кристаллизуется Ni в кубической гранцентрированной решетке. Смесью соединений Ni и Co (1:1) при обработке в СК изопропанолe образует твердый раствор кубической модификации состава NiCo, что подтверждается и расчетом параметра элементарной ячейки. При восстановлении смеси соединений Ni и Cu (1:1) образуются металлические частицы кубических модификаций Ni и Cu. Восстановление тройной смеси соединений Ni, Co и Fe (1:1:1) в пустотах ОМ приводит к образованию смеси твердых растворов  $\text{Ni}_x\text{Co}_y$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (не исключено образование ферритов никеля и кобальта со структурой шпинели).

Полученные конпозиты могут быть интересны в качестве магнитных материалов и для каталитических процессов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 10-08-00608-а.

## ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ: НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

**Казин П.Е., Трусов Л.А., Кушнир С.В., Третьяков Ю.Д.**

*Химический факультет Московского государственного университета им.  
М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1 (3),  
e-mail: kazin@inorg.chem.msu.ru*

Рассматривается синтез магнитных монокристаллических наночастиц гексаферрита стронция, формирование коллоидных растворов, организация наночастиц на твердых поверхностях, перспективные свойства препаратов и материалов на основе подобных частиц.

Путем варьирования химического состава многокомпонентного оксидного стекла и условий его термообработки синтезированы частицы гексаферрита стронция различной морфологии в субмикронном диапазоне размеров. Растворением матричных фаз стеклокерамики получены образцы чистого гексаферрита. Альтернативно, наночастицы гексаферрита синтезированы гидротермальной обработкой щелочных растворов. Форма частиц меняется от тонких гексагональных пластин до почти равноосных усеченных гексагональных бипирамид. Коэрцитивная сила ансамбля неупорядоченных частиц достигает величин, близких к теоретическому максимуму; намагниченность насыщения приближается к величинам, характерным для крупнокристаллических образцов. Впервые получены устойчивые водные коллоидные растворы на основе магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция. Растворы проявляют сильный линейный дихроизм в магнитном поле (эффект Коттона-Мутона). Соотношение оптических плотностей для поляризованного света в перпендикулярных направлениях достигает 3.8, половина от максимального магнитного и оптического отклика наблюдается в полях всего в несколько эрстед, время релаксации составляет от десятков до долей мс. Совокупность параметров заметно превышает таковые для большинства известных магнитных жидкостей, причем магниточувствительность оказывается на порядки больше, чем для традиционных магнитных жидкостей на основе суперпарамагнитных наночастиц. Обнаружена способность к ориентированной адсорбции наночастиц гексаферрита на твердых поверхностях. Изучено формирование монослоев нанопластинок гексаферрита с преимущественной ориентацией их развитой плоскости вдоль поверхности, в том числе под действием магнитного поля.

Обсуждаются перспективы применения материалов на основе магнитотвердых наночастиц гексаферрита.

Работа поддержана проектами РФФИ № 10-03-00694-а и 11-08-01256-а.

## НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНОВОГО И РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО СЫРЬЯ

**Калинников В.Т.,<sup>а</sup> Николаев А.И.<sup>б</sup>**

*а Кольский научный центр Российской академии наук, Апатиты, Мурманской обл., ул. Ферсмана, 14, e-mail: kalinnik@admksk.apatity.ru*

*б Мурманский государственный технический университет, Апатиты, Мурманской обл., Академгородок, 26а, e-mail: nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru*

Переход от сырьевого развития экономики к инновационному предполагает реализацию новых технологических схем переработки доступного комплексного сырья Кольского полуострова. Проблема рационального использования природных ресурсов ориентирована на создание в регионе всей цепочки производств от горно-обогатительных до производящих конечную наукоемкую продукцию, включающую стратегические материалы (СМ). Последние обеспечивают технологическую и военно-политическую безопасность страны, позволяют не только сохранить высокий сырьевой потенциал региона, но и поднять его на новый уровень с выходом как на российский, так и на мировой рынок.

Результаты исследований, выполненные в КНЦ РАН, по технологии нетрадиционного сырья Кольского полуострова легли в основу разработки физико-химических основ переработки минеральных концентратов, отходов обогащения руд и др. сырья. Был разработан оригинальный базовый пакет комбинированных схем гидрометаллургического передела, позволяющий выполнить выбор оптимального варианта переработки различных типов сырья, отвечающего любым заданным критериям отбора по номенклатуре и качеству конечной продукции. Перечень конечной продукции включает материалы для электронной техники и других наукоемких производств, сварочные и пигментные материалы, сорбенты, дубители для кож и многие-многие другие. Рассмотрены перспективы вовлечения нового сырья в промышленную переработку путем создания регионального обогатительно-металлургического комплекса. При этом будут реализованы высокие малоотходные технологии рационального недропользования и производства современных материалов.

Многие технологии должны реализовываться с участием базовых промышленных предприятий Мурманской области, что может стать основой для диверсификации производства и создания сети малых предприятий. Реализация хотя бы части разработанных технологий может обеспечить в достаточно короткие сроки значительное повышение эффективности использования уникальных природных богатств Кольского полуострова.

## ХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ДО МИКРО- И НАНОРАЗМЕРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИНТЕНСИВНЫХ СДВИГОВЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

**Каплан А.М., Никольский В.Г., Чекунаев Н.И.**

Учреждение РАН, Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,  
Россия, Москва 119991, ул. Косыгина, 4. e-mail: amkaplan@mail.ru

Проведен теоретический анализ двух актуальных проблем. 1). Создания энергетически малозатратной экологически чистой технологии измельчения полимерных отходов с целью их вторичного использования. 2). Оценки оптимальных условий измельчения полимеров для получения ценных полупродуктов - полимерных порошков микро- и наноразмера. С этой целью авторами предложена и разработана оригинальная теоретическая модель, рассматривающая измельчение твердых полимеров в поле интенсивных сдвиговых напряжений как *цепной механо-химический процесс*, состоящий из 2-х последовательных взаимообусловленных физической и химической стадий. Первая, физическая стадия цепного процесса - быстрый рост в полимерах при воздействии на них достаточно высоких значений напряжений растяжения или сдвига  $\sigma$  «активных» трещин сверхкритического размера. В реальных полимерных материалах имеется множество исходных микротрещин. Среди них найдется сверхкритическая трещина, размер которой превышает критический (по Орованау) размер  $l_{cr} \sim 1/\sigma^2$ . Показано, что распространение сверхкритических трещин в твердом полимере порождает химически активные агенты - радикалы, окисление которых или их рекомбинация (важнейшая *химическая стадия цепного процесса измельчения полимеров*) приводит к образованию подвижных микропустот типа вакансий. Натекание последних на устья многочисленных в полимере неподвижных субмикротрещин докритического размера может увеличить размер последних до размера «активных» сверхкритических трещин, порождающих при своем быстром распространении новые радикалы. И так далее. Теоретически показано, что в реальных микрогетерогенных полимерных материалах возможно, наряду с остановкой одной «сверхкритической» трещины, образование вблизи устьев такой трещины - в «горячих» зонах с высокими (в сотни раз) перенапряжениями, нескольких новых «активных» трещин. При таких условиях развивается разветвленный цепной процесс лавинообразного растрескивания полимеров. Показано, что реализация режима лавинообразного растрескивания полимеров требует несравненно меньших энергозатрат по сравнению с иными известными способами измельчения полимеров. Теоретически рассчитаны оптимальные условия осуществления лавинообразного измельчения полимеров вплоть до размеров в сотни нанометров.

## ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НИТРИДОВ КРЕМНИЯ И БОРА С НИТРИДОМ ТИТАНА ИЗ ПОРОШКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ TiO<sub>2</sub>

**Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н., Лысенков А.Н.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект 49, e-mail: yu.kargin@rambler.ru*

На свойства керамических материалов из нитридов кремния и бора, кроме условий спекания, влияет способ введения добавок, которые вводят в виде высокодисперсных порошков. Для получения композитов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN использовали высокодисперсные порошки TiO<sub>2</sub>, которые осаждали на поверхность частиц Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> из TiCl<sub>4</sub> или Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> с последующим азотированием в среде NH<sub>3</sub> [1-3]. В данной работе композиты в системах Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN и BN-TiN получали спеканием в среде азота порошков Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и BN модифицированных TiO<sub>2</sub>, введенного золь-гель методом.

Для приготовления зольей использовали тетраэтоксититан, этиловый и изопропиловый спирты, 30% соляную кислоту. Для модификации порошков Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и BN использовали устойчивые кислые (pH=2) и нейтральные (pH=6,5-7) золи на основе нанодисперсного TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, которые добавляли в порошки нитридов из расчета 5-20 мас.% TiO<sub>2</sub>. Гелирование TiO<sub>2</sub>-содержащего золя на порошках Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и BN проводили на воздухе, затем смеси термообработывали при температуре 350°C для удаления соляной кислоты и продуктов гидролиза тетраэтоксититана.

Условия спекания устанавливали на основании анализа дилатометрии-ческих кривых и данных термогравиметрии с МС газовой фазы исходных образцов композитов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>, BN-TiO<sub>2</sub>. Экспериментальные данные позволяют заключить, что образование нитрида титана обусловлено взаимодействием Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + TiO<sub>2</sub> → TiN + N<sub>2</sub>O + NO + 3Si; 3Si + N<sub>2</sub> → Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Спекание порошков Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и BN, модифицированных нанодисперсным TiO<sub>2</sub> проводили в прессе горячего прессования HP20-3560-20 (Thermal Technology Inc.) в среде азота в интервале температур 1600 - 1800°C при одноосном давлении прессования до 30 МПа. В результате получены керамические образцы композитов «Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN» и «BN-TiN», содержащие 5, 10, 15 и 20 % нитрида титана. По данным РФА другие фазы кроме гексагонального BN, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и TiN в образцах не регистрируются.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kawano, K. Tsukurimichi, J. Takahashi, and S. Shimada. *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2625.
2. S. Zheng, L. Gao, H. Watanabe, T. Meguro. *Ceramics International*, 2007, **33**, 355.
3. K. Krnel, A. Maglica, T. Kosma. *J. Eu. Ceram. Soc.*, 2008, **28**, 953.

## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРНО - ОЛИГОМЕРНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

**Квасников М.Ю., Цейтлин Г.М.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева  
125047, Москва, Миусская площадь, д.9  
e-mail: kvasnikovm@mail.ru*

Изучены композиции эпоксидных лакокрасочных плёнообразователей с фторсодержащими полимерами, олигомерами и функциональными фторуглеродами. Разработаны принципы конструирования фторсодержащих лакокрасочных композиций для получения покрытий, адгезионно-прочных к различным подложкам<sup>1</sup>. В основе лежит обнаруженное явление самопроизвольного распределения составляющих лакокрасочной системы с формированием послойно-неоднородной по толщине структуры покрытия, которое связано с различием в поверхностной энергии компонентов, приводящим к адсорбции компонентов на границе раздела фаз<sup>2</sup>.

Установлено, что для обеспечения адгезии тонкоплёночного фторсодержащего композиционного лакокрасочного покрытия на высокоэнергетических подложках (металлах, стекле) необходимо создать композиционную систему, состоящую из фторсодержащего компонента и плёнообразующего олигомера с полярными группами, причём их смесь в общем растворителе должна образовывать однофазную систему. Следствием расслоения композиции по толщине в процессе формирования, образующиеся лакокрасочные покрытия обладают хорошей адгезией к высокоэнергетическим подложкам, обеспечиваемой функциональным олигомером, и хорошими защитными и специальными (гидрофобность, химстойкость, антифрикционность) свойствами за счёт фторсодержащего компонента, сконцентрированного в верхнем слое.

Созданы новые композиции, защищённые патентами<sup>3-4</sup>, нашедшие практическое применение для получения гидрофобных покрытий на трубах конденсаторов паровых турбин и химстойких защитных покрытий на рабочих колесах скважинных нефтяных насосов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Квасников М.Ю., Цейтлин Г.М. *Журнал прикладной химии*. 2009, **82**, 3, 506.
2. Квасников М.Ю., Цейтлин Г.М. *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2006, **10**, 35.
3. Квасников М.Ю., Киселёв М.Р., Цейтлин Г.М. *Патент 2280053 РФ*, 2005
4. Квасников М.Ю., Киселёв М.Р., Цейтлин Г.М. *Патент 2285709 РФ*, 2006

## РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

**Кирюхин Д.П.,<sup>а</sup> Кичигина Г.А.,<sup>а</sup> Большаков А.И.,<sup>а</sup> Куш П.П.,<sup>а</sup>  
Бузник В.М.,<sup>а</sup> Пророкова Н.П.,<sup>б</sup> Кумеева Т.Ю.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, просп. Академика Семенова. 1, e-mail: kir@icp.ac.ru*

<sup>б</sup>*Институт химии растворов РАН, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1*

Применение политетрафторэтилена (ПТФЭ) обусловлено комплексом его уникальных физико-химических свойств. Однако нерастворимость полимера существенно ограничивает области его использования. В ИПХФ РАН разработан радиационно-химический метод получения фторсодержащих теломеров в растворах различных телогенов (ацетон, хлористый бутил,  $CCl_4$  и др.).<sup>1</sup> Создан специальный реактор, позволяющий проводить процесс теломеризации ТФЭ при постоянной концентрации мономера, что обеспечивает получение концентрированных растворов. Проведены исследования кинетики и механизма процесса, состава и строения полученных продуктов. Осуществлена наработка опытных партий растворов теломеров ТФЭ, отработана методика нанесения защитных покрытий на различные изделия. Растворы теломеров могут применяться для пропитки тканей, дерева, асбеста и др., для создания тонких покрытий на развитых поверхностях (силикагели, песок), деталях сложной конфигурации, там, где невозможно нанесение покрытий нерастворимым высокомолекулярным ПТФЭ. Разработаны методики придания полиэфирным текстильным материалам гидрофобности за счет формирования на их поверхности наноразмерной или ультратонкой пленки, получаемой с применением теломерных растворов ТФЭ.<sup>2</sup> Получены функциональные нанокомпозиты с использованием оксидов цинка и церия, характеризующиеся интенсивной фотолюминесценцией в видимой области спектра (совместно с ИОНХ РАН, Москва)<sup>3</sup>. Продемонстрирована перспективность радиационно-химической технологии производства растворов теломеров ТФЭ и их использования при создании новых композиционных материалов и защитных покрытий на изделия различного предназначения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. *Патент 2381237 РФ*, 2010.
2. Пророкова Н.П. Кумеева Т.Ю., Хорев А.В. и др. *Химические волокна*, 2010. №2, 25.
3. Иванов В.К., Шапорев А.С., Кирюхин Д.П., Большаков А.И., Кичигина Г.А., Козик В.В., Бузник В.М., Третьяков Ю.Д. *Доклады Академии Наук*, 2010, **431**, 630.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИОДИДА ЦЕЗИЯ

**Климонский С. О.,<sup>а</sup> Шеберстов К. Ф.,<sup>а</sup> Гольдт А. Е.,<sup>а</sup> Синицкий А. С.,<sup>а</sup>  
Третьяков Ю. Д.,<sup>а</sup> Яковлев В. Ю.,<sup>б</sup> Трефилова Л. Н.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, 1  
e-mail: klim@inorg.chem.msu.ru*

<sup>б</sup> *Томский Политехнический университет, 634034, Томск, улица Ленина, 30*

*Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины,  
61001, Украина, Харьков, проспект Ленина, 60*

В последние годы наблюдается заметный рост интереса к нанокристаллическим фосфорам и сцинтилляционным материалам. Иодид цезия (как чистый, так и с различными активаторами) широко применяется для сцинтилляционного детектирования и  $\gamma$ -спектроскопии, однако до сих пор не было разработано методов его получения в нанокристаллическом виде. В настоящей работе предложено два таких подхода, основанных 1) на пиролизе аэрозолей и 2) на введении расплава CsI в наноразмерные поры синтетического опала из SiO<sub>2</sub>. Последним методом были получены образцы, содержащие как чистый CsI, так и активированный натрием, таллием и индием. Структура и свойства образцов исследовались с помощью электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и люминесцентной спектрометрии с наносекундным временным разрешением. Частицы порошков, полученных методом пиролиза аэрозолей, имели нанокристаллическую структуру с размером кристаллитов, возраставшим примерно от 35 до 55 нм с ростом температуры пиролиза. В композитах опал-CsI нанокристаллиты CsI имели размер порядка 45-50 нм, определявшийся пустотами между сферическими частицами SiO<sub>2</sub>. Установлено, что при переходе от объемного кристалла к его нанокристаллическим аналогам размерный эффект в свечении неактивированного CsI проявляется в падении его выхода, в длинноволновом смещении полос “on-” и “off-центровых” двухгалоидных автолокализованных экситонов (АЛЭ), в возрастании ширины полосы свечения off-центровых АЛЭ и в увеличении вклада последних в суммарный выход собственного свечения. Размер кристаллитов практически не влияет на кинетику затухания свечения off-центровых АЛЭ.

## **Pt- и Pd-СОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ И ГИДРОАМИНИРОВАНИЯ**

**Клюев М.В., Магдалинова Н.А., Осипов Н.Н., Волкова Т.Г.**

*Ивановский государственный университет, 153025, Иваново, ул. Ермака, 39,  
e-mail: klyuev@inbox.ru*

Полученные за последние несколько лет металлсодержащие углеродные наноматериалы (УНМ) (фуллереновая чернь, многослойные нанотрубки (МНТ), углеродные нановолокна (УНВ), наноалмазы (НА) и др.) представляют потенциальный интерес для применения в химической и фармацевтической промышленности, так как обладают высокой каталитической активностью в реакциях гидрирования ненасыщенных органических соединений, а также соединений, содержащих разнообразных функциональных группы [1].

Среди гетерогенных носителей УНМ отличаются высокой однородностью и упорядоченностью структуры, что позволяет надеяться на создание на их поверхности однородных металло-центров, отвечающих не только за активность, но и за селективность катализатора. Большая удельная площадь поверхности УНМ при отсутствии пор делает практически все металло-центры доступными молекулам субстратов, что, в свою очередь, приводит к рациональному использованию благородных металлов.

Согласно полученным результатам, Pt- и Pd-содержащие УНМ проявляют существенно более высокую активность в реакциях гидрирования ароматических нитросоединений и гидрогенизационного аминирования альдегидов ароматическими аминами в мягких условиях ( $P_{H_2}=0.1$  МПа,  $T=298-318$  К, органические растворители) по сравнению с аналогами на основе активированного угля (Pd/C). Наиболее активными оказались катализаторы, полученные на основе наноалмазов. Например, в реакции гидрирования нитробензола Pt/НА и Pd/НА по активности в 2-4.5 раза превосходят Pt/МНТ, в 3-8 раз Pt/УНВ и в 2-6 раз Pt/C марки Е-ТЕК.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Клюев М.В., Волкова Т.Г., Магдалинова Н.А. В кн. «Органические и гибридные наноматериалы». Под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Клюева. - Иваново: Ив. гос. ун-т, 2009. 147-176.

Работа в рамках Программы «Развитие фундаментальных научных исследований в области создания функциональных наноматериалов в УНК «Химическая физика» Ивановского государственного университета и ИПХФ РАН», проект РНП.2.2.1.1/11465, и внутреннего гранта Ивановского государственного университета «Развитие научно-исследовательской и инновационной деятельности молодых преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов на 2010-2011 гг.».

## ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ БАЗАЛЬТОВОГО СТЕКЛОВОЛОКНА

**Кнотько А.В., Гаршев А.В., Пустовгар Е.А., Меледин А.А., Судьин В.В., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д.**

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3. knotko@inorg.chem.msu.ru*

Разработка химических методов подавления процессов деградации (кристаллизации, окисления и гидролиза) в базальтовых стеклах является важной задачей современного строительного материаловедения, вызванной широким применением этих материалов для армирования стеклофиброцементных композитов и в качестве тепло- и звукоизолирующих элементов.

В результате проведенных исследований было установлено:

Нагревание базальтового стекла до температур выше 250°C вызывает окисление  $Fe^{2+}$ , а при температурах выше 600°C наблюдается конкуренция упомянутого выше окисления и кристаллизации стеклянной матрицы (с образованием смеси кристаллических силикатов и алюмосиликатов). Начальная (диффузионная) стадия окисления сопровождается увеличением у поверхности волокна концентрации Са в случае материала с естественным содержанием катионов и Na в случае стекла с повышенным содержанием СаО. Наблюдаемые различия, очевидно, связаны с разницей в диффузионной подвижности катионов, которая, в свою очередь, определяется нахождением их в полостях или каналах алюмосиликатного каркаса. Кинетика щелочного гидролиза базальтовых волокон определяется растворением материала поверхности волокна и не определяется диффузионными процессами в волокне. При контакте с водой окисленного волокна устанавливается показатель рН, заметно сдвинутый в щелочную область ( $> 9$ ), что подтверждает повышение стойкости такого материала к щелочным растворам. Термообработка в окислительных условиях существенно изменяет характер взаимодействия базальтовых волокон с щелочным раствором (включая и жидкую фазу твердеющего цемента) вплоть до фактического отсутствия взаимодействия за счёт перераспределения щелочных и щелочноземельных элементов в объеме стекла. Данная обработка волокна приводит к заметному улучшению прочности фиброцементного композита при твердении последнего при повышенной (по сравнению с комнатной) температуре.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 07-03-00822-а и 10-08-01143-а, заявка 11-08-01081-а), программ № 5 и 8 ОХНМ РАН, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», грантов Президента РФ МК-4910.2009.3 и МК-5269.2011.8).

## НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА БАЗЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Койфман О.И.,<sup>а6</sup> Агеева Т.А.,<sup>а</sup> Шейнин В.Б.<sup>6</sup>**

*<sup>а</sup>НИИ Макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000, Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7,  
e-mail: koifman@isuct.ru*

*Институт химии растворов РАН, 153045, Иваново, Академическая, 1*

Одним из способов создания новых функциональных материалов для различных областей техники, технологии, медицины является закрепление функционально активных соединений на полимеры различной природы. Для этих целей несомненный интерес представляют металлокомплексы тетрапиррольных макрогетероциклических соединений, к числу которых относятся порфирины и их аналоги. Высокая степень ароматичности макрогетероцикла и связанная с ней легкость присоединения и отщепления протона, координационная ненасыщенность атома-комплексообразователя в металлокомплексах, фотофизические свойства металлопорфиринов, высокая термическая и химическая устойчивость обуславливают высокую функциональную активность этих соединений. Включение порфиринов и их аналогов в полимерную матрицу придает эти свойства образуемому порфиринполимеру.

В докладе обсуждаются методология и способы закрепления порфиринов и их аналогов на природные и синтетические полимеры, основанные на закономерностях органического синтеза в сочетании с координационными способностями иммобилизуемых соединений и склонностью их к самоорганизации.

Самосборка супрамолекулярных порфириновых структур перспективна при создании новых материалов, для преобразования солнечной энергии, записи и хранения информации, молекулярной электроники и хемосенсоров. На принципе обратимой рН-зависимой самосборки J-агрегатов рассматривается возможность использования порфиринов для создания рН-откликающейся оптохемосенсорной пленки на основе ацетилцеллюлозы, которая является перспективным материалом для создания экологичной "умной упаковки" с визуальным контролем качества продуктов без нарушения ее целостности, например, кисломолочных, а также экспресс тестов рН в пищевых, медицинских, химических и других технологиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 11-03-0100, 09-03-97530-р\_центр\_а, Программы фундаментальных исследований ОХИМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров» и Программы РАН «Поддержка инноваций и разработок», проект 09-27-074.

# МИКРОСТРУКТУРА И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ЛЕНТ $Nb_3Sn$ , ПОЛУЧЕННЫХ ПО «БРОНЗОВОЙ» ТЕХНОЛОГИИ ИЗ КОМПОЗИТА С НАНОСТРУКТУРНЫМИ ПРОСЛОЙКАМИ $Cu/Nb$

**Коржов В.П., Карпов М.И.**

Институт физики твёрдого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московской обл.  
korzhov@issp.ac.ru

Продолжением метода пакетной прокатки после наноструктурных композитов из Nb и деформируемых сплавов Nb-Ti<sup>1</sup> стало опробование его на имеющем практическое значение сверхпроводящем соединении  $Nb_3Sn$ .

Вначале получался наноструктурный композит  $Cu/Nb$ , который вместе с отрезками ленты из бронзы с 12 масс.%Sn, как источника олова, служил для формирования другого композита  $Cu[(Cu/Nb)/Cu12Sn]$ , из которого путём контролируемого отжига получалась многослойная лента  $Nb_3Sn$ . На рис. 1 представлены макроструктура одного из вариантов композита, состоящего до отжига из трёх прослоек  $Cu/Nb$ , каждая из которых содержала 1860 Nb- и 1984 Cu-слоя толщиной  $\sim 9$  нм, и двух прослоек Sn-бронзы, и микроструктура одной из прослоек  $Cu(Sn)/Nb_3Sn$ . Прослойки  $Cu/Nb$  преобразовывались в твёрдый раствор Sn в меди  $Cu(Sn)$  соответственно.

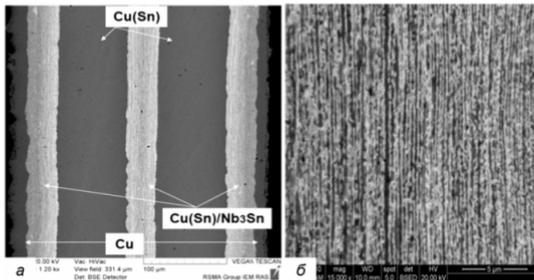


Рис. 1. Макроструктура ленты  $Cu[Cu12Sn/(Cu/Nb)]$  (а) и микроструктура её  $Cu/Nb$ -прослойки (б) после отжига:  $600^\circ C$  в течение 265 ч

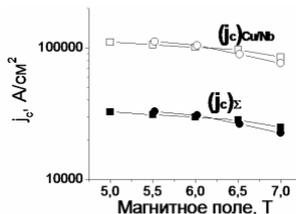


Рис. 2. Зависимости критической плотности тока от магнитного поля  $H$ , рассчитанной на всё сечение ленты  $(j_c)_\Sigma$  и на сечение прослойки  $Cu/Nb$   $(j_c)_{Cu/Nb}$  при  $\parallel$  (○, ●) и  $\perp$  (□, ■) ориентации плоскости прокатки ленты относительно  $H$ . Отношение  $t_{Nb} \cdot N_{Nb} / t_{CuSn} \cdot N_{CuSn} = 0,288$ , где  $t$  и  $N$  – их толщина и число слоёв ниобия и бронзы соответственно.

**Таблица. Результаты измерения второго критического магнитного поля и критической температуры**

Режим отжига и $T_c$	750°C, 3 ч; 16,32 К		800°C, 3 ч; 16,16 К	
Ориентация	H    (ab)	H ⊥ (ab)	H    (ab)	H ⊥ (ab)
$(-dH_{c2}/dT)_{T=T_c}, T/K$	1,88	1,71	1,91	1,78
$H_{c2}(0), T$	20,9	19,9	21,0	19,6
$H_{c2}(4,2 \text{ К}), T$	19,1	18,1	20,0	18,6

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Карпов М.И., Внуков В.И., Коржов В.П., Желтякова И.С., Колобов Ю.Р. Патент РФ №2367043, приоритет 21.08.2008, зарегистрирован 10.09.2009.

## ФОРМИРОВАНИЕ В ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

**Кочервинский В.В.<sup>1</sup>, Чубунова Е.В.<sup>2</sup>, Лебединский Ю.Ю.<sup>2</sup>,  
Шмакова Н.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>НИИФХИ им. Л.Я. Карпова, 105064, Москва, ул. Воронцово Поле, 10

<sup>2</sup>МИФИ Москва, Каширское шоссе 31

При напылении на пленки сополимера винилиденфторида ВДФ с гексафторпропиленом П(ВДФ/ГФП) и полиэтилена низкой плотности ПЭНП термическим испарением Al методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС в поверхности обнаружено образование тонких слоев металлоорганических соединений  $Al_2O_3$  и  $Al_4C_3$ . В конденсаторах с электродами из Al для обеих пленок наблюдается «гальванический эффект», который обычно наблюдается на системах M1-полимер-M2 [1]. Данные РФЭС и ATR IR-спектроскопии показывают, что отмеченный эффект на симметричной системе M1-полимер-M1 есть результат не идентичной химической структуры полимерных пленок с обеих сторон перед напылением. Как следствие продукты реакций протекающих в этих поверхностях при напылении Al будут различаться [2]. После напыления Al это приведет к различию электронной структуры поверхностных состояний [3] на обеих сторонах пленки. Такое обстоятельство и может быть причиной отмеченного «гальванического эффекта». В упомянутых конденсаторах с Al электродами исследованы процессы высоковольтной контактной поляризации и проводимости. Показано, что увеличение числа циклов биполярного поля высокой напряженности сопровождается заметным повышением остаточной поверхностной плотности заряда. В случае электродов из Au этот эффект оказывается слабее более чем на порядок. Таким образом, отмеченные оксид и карбид Al могут быть местами, где локализуются глубокие ловушки зарядов. Действительно, остаточный поверхностный потенциал сохраняется даже после выдержки образцов в короткозамкнутом состоянии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Ieda, G. Sawa, S. Nakamura, Y. Nishio.. J. Appl. Phys. 1975. V. 46. N6. 2796.
2. В.В. Кочервинский, Е.В. Чубунова, Ю.Ю. Лебединский, Н.А. Шмакова, ВМС. в печати.
3. H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki. Adv. Mater. 1999. V. 11. N8. 605.

Работа выполнена по гранту РФФИ N10-03-00914

## МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

**Кожевников В.Д., Леонидов И.А., Патракеев М.В.**

*Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,  
620990 Екатеринбург, Первомайская 91  
e-mail: kozhevnikov@ihim.uran.ru*

Новая технология конверсии природного газа в смесь водорода и монооксида углерода (синтез-газ) основана на использовании каталитических мембранных реакторов, где выделение кислорода из воздуха и парциальное окисление метана (ПОМ) интегрированы в единый процесс [1]. В результате реактор ПОМ отличается от традиционного парового риформера значительно более высокой эффективностью и компактностью. Центральной частью реактора ПОМ является сборка из керамических мембран со смешанной, по ионам кислорода и электронам, проводимостью, и наиболее серьезные затруднения для внедрения этой технологии связаны с недостаточно высокой стабильностью и кислородной проницаемостью мембран.

Настоящая работа направлена на поиск материалов более устойчивых в условиях ПОМ процесса, чем широко известные перовскитоподобные оксидные кобальтиты. Особое внимание было уделено поиску режимов, обеспечивающих долговременное стабильное функционирование реактора.

Трубчатые керамические ферритные мембраны  $(La,Sr,A)(Fe,B)O_{3-\delta}$ , где А и В обозначают допирующие добавки, были изготовлены методом экструзии. В ходе испытаний применялся специально приготовленный никелевый катализатор на носителе из оксида алюминия. Предварительные эксперименты показали достаточно интенсивную деградацию мембран и закоксовывание катализатора. Эти проблемы были частично решены путем оптимизации (i) химического состава мембран, (ii) процедуры приготовления катализатора, (iii) геометрии реактора, (iv) температуры и состава запитываемого газа. В стационарном состоянии при 950°C были достигнуты кислородные потоки около 8.5 мл·см<sup>2</sup>·мин<sup>-1</sup>. Стабильная работа реакторной сборки наблюдалось в течение нескольких тысяч часов при конверсии метана на уровне 95-96% и селективности по СО около 92-95%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Bose A.C., Stiegel G.J., Armstrong A., Halper B.J., Foster E.P., in Bose A.C. (ed.) Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications, Springer Science+Business Media, LLC 2009, p.3.*

Работа выполнена при частичной поддержке Уральским Отделением РАН (Программа междисциплинарных фундаментальных исследований, 2009-2011).

## ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ ПАЛЛАДИЯ – ОТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ К КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫМ МАТЕРИАЛАМ

**Козицына Н.Ю., Нefeldов С.Е., Доброхотова Ж.В.,  
Варгафтик М.Н., Моисеев И.И.**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31,  
e-mail: nkoz2009@gmail.com*

Предложен новый подход к получению наноматериалов и полифункциональных катализаторов на основе гетероядерных карбоксилатных комплексов палладия. С этой целью, мы синтезировали ряд новых биметаллических соединений: биядерные  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCR})_4\text{L}$  ( $\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, Sr, Ba}$ ;  $\text{L} = \text{H}_2\text{O, MeCN, HOCome}$ ), трехядерный  $\text{Pd}_2^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-OOCR})_6$ , линейный трехядерный  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{I}}(\text{OCOMe})_4(\text{HOCome})_4$ , четырехядерные  $\text{Pd}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{III}}_2(\mu, \eta^2\text{-OOCR})_2(\mu\text{-OOCR})_8\text{L}_2$  ( $\text{M} = \text{Ce, Nd, Sm, Eu, Tm, Yb, L} = \text{H}_2\text{O, HOCome}$ ) и 17-ядерный  $\{[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{-Ce}(\text{OOCMe})_4]_2[\text{Pd}_4(\mu\text{-OOCMe})_4]_2(\mu_4\text{-O})_8\text{CePd}_4\}(\text{OH})_3 \times 27\text{H}_2\text{O}$ .

По данным РСА во всех комплексах атом палладия прочно координирован карбоксилатными группами и «дополнительным» металлом с расстояниями Pd–M близкими к сумме ковалентных радиусов. Такое связывание благоприятно для возникновения прочных связей между компонентами при термоллизе или восстановлении гетероядерных комплексов. Исследование продуктов термолиза и редокс-превращений этих комплексов с помощью методов DTA-TG, XRD, XANES, и EXAFS показало, что образуются или интерметаллические ( $\text{PdZn, PdCo, PdAg}$ ) или  $\text{Pd/MO}_{2,3}$  ( $\text{M} = \text{Ca, Ba, Ln}$ ) наночастицы.

Возможности и преимуществ этого подхода продемонстрированы на примере катализаторов для гидрирования ацетилен в этилен ( $\text{PdZn, PdAg}$ ), алкилирования изобутана и гидроолигомеризации бутенов ( $\text{PdNi, PdCo, PdZn}$ ) и восстановления урана(VI) до урана(IV) ( $\text{PdNi}$ ).

### REFERENCES

1. N.Yu. Kozitsyna, S.E. Nefedov *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 2072.
2. O.P. Tkachenko, A.Yu. Stakheev, L.M. Kustov *et al.*, *Catalysis Letters*, 2006, **112**, 155.
3. S.E. Nefedov, N.Yu. Kozitsyna, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Polyhedron*, 2009, **28**, 172.
4. S.E. Nefedov, N.Yu. Kozitsyna, N.S. Akhmadullina, N.V. Cherkashina, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 554.
5. N.Yu. Kozitsyna, S.E. Nefedov, A.P. Klyagina *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* (2011), doi:10.1016/j.ica.2011.02.003.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (projects № 09-03-00514, 10-03-90420 и 11-03-01157), the Foundation of President of the Russian Federation (program for support of leading Russian scientific schools NSh-65264.2010.3)

## КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ, КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОСПЛАВОВ

**Корнев С.В.<sup>а,б</sup>, Шубин Ю.В.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект Лаврентьева, 3.*

<sup>б</sup>*Новосибирский государственный университет,  
630090, Новосибирск, улица Пирогова, 2.  
e-mail: korenev@niic.nsc.ru*

Создание наноструктурированных полиметаллических систем на основе твердых растворов и интерметаллидов является необходимой компонентой в развитии современного приборостроения и микроэлектроники, химической промышленности и катализа. Разработка этого направления позволяет создавать материалы с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

Синтез соединений, содержащих в своем составе несколько различных металлов, давно привлекает исследователей, как способ приготовления новых стартовых объектов для получения современных функциональных материалов. Двойные комплексные соли (ДКС) и твердые растворы на их основе, содержащие в качестве основных составляющих заряженные координационные частицы, чрезвычайно удобны для создания таких предшественников. Изначально близкое расположение ионов различных металлов в кристаллической решетке этих соединений позволяет получать при их превращениях металлические и металлсодержащие системы, которые недоступны при использовании традиционных методов. Поэтому одним из весьма перспективных способов получения наносплавов является использование термолиза соединений-предшественников, содержащих в своем составе все компоненты сплава.

В докладе рассмотрены основные особенности синтеза ДКС, содержащих различные металлы, обсуждаются строение и свойства этих соединений, а также дана краткая историческая справка о развитии химии этого класса координационных соединений. Представлены различные способы получения полиметаллических материалов, позволяющие плавно варьировать соотношение компонентов. Приведены наиболее интересные примеры полученных металлических и металлсодержащих материалов, обладающих различными функциональными свойствами. Кроме того обсуждаются возможности расширения круга используемых металлов используя приготовления твердых растворов изоструктурных комплексов.

Исследования выполнялись при финансовой поддержке Государственного контракта № П960, от 20.08.2009 г. и № 02.740.11.0628, от 29.03.2010 г. выполняемых в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

**Кудряшов А.Е., Левашов Е.А., Курбаткин И.И., Погожев Ю.С.**

*Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»" (НИТУ «МИСиС»), Научно - учебный центр СВС. Россия, г. Москва, 119049, Ленинский проспект, д. 4, каф. 164, www.shs.misis.ru; aekudr@rambler.ru*

Разработка новых составов электродных материалов, обеспечивающих формирование покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами, является приоритетным направлением в развитии технологии импульсного электроискрового модифицирования.

Цель работы - создание перспективных электродных материалов для формирования многофункциональных защитных покрытий.

В качестве электродов применяли следующие материалы:

Дисперсно-упрочненные наночастицами СВС- материалы на основе карбидов, боридов, полученные путем введения в исходную шихтовую смесь нанодисперсных добавок тугоплавких металлов и соединений.

Твердосплавные наноструктурированные материалы, полученные по технологии горячего прессования при использовании нанодисперсных плазмохимических порошков.

Дисперсионно-твердеющие керамические материалы на основе карбида титана с эффектом одновременного дисперсного упрочнения карбидных зерен и металлической связки.

Антифрикционные материалы, содержащие микро- и нанодисперсные порошки геомодификаторов.

Проведен комплекс исследований структуры, состава и свойств материалов и покрытий, сформированных на титановом сплаве ОТ4-1 и инструментальной штамповой стали Х12МФ. Покрытия из СВС- электродов характеризуются высокой твердостью (до 19,0 ГПа), износ- и жаростойкостью. Для снижения коэффициента трения и увеличения износостойкости покрытия подвергали вторичной электроискровой обработке углеродсодержащими материалами. Показано, что геомодификаторы способствуют снижению коэффициента трения до 0,1.

Приведены примеры успешной практической реализации технологии импульсного электроискрового модифицирования с применением указанных электродов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)» (проект № 2.1.2/2970) и РФФИ (грант 09-08-01148).

## НАНОАЛМАЗ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА – ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Кулакова И.И., Лисичкин Г.В.**

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет*

*119992, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3*

*e-mail: kulakova@petrol.chem.msu.ru*

При детонации взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде образуется «сажа», содержащая до 10% наноалмазной фазы. Стоимость таких наноалмазов (НА) невелика и налажено их промышленное производство. НА сочетают химическую стойкость алмазного ядра и высокую активность периферической оболочки, включающей различные функциональные группы [1].

В докладе рассматриваются результаты исследования структуры частиц НА, модифицирования поверхности НА методом ковалентной прививки и путём специальной химической обработки. Для уточнения строения алмазных частиц и выяснения влияния модифицирования использован комплекс современных методов исследования: электронная микроскопия (СЭМ и ПЭМ, в том числе в режиме дифракции электронов), оптическая спектроскопия (ИК и КР), твердотельный ЯМР-<sup>13</sup>С, электронная спектроскопия (ЭОС, РФЭС, СХПЭЭ) и др. Установлено, что процесс модифицирования практически не влияет на толщину нарушенной углеродной оболочки, неалмазного углерода в частицах НА не обнаружено. Однако показано, что внешний слой атомов углерода не может быть строго описан ни как  $sp^3$ , ни как  $sp^2$ -состояние [2, 3].

Химическое модифицирование поверхности НА позволяет получать новые типы перспективных материалов, сочетающих химическую инертность алмаза и специфические свойства привитого соединения. Показано, что «голые» и модифицированные частицы НА могут использоваться в качестве адсорбентов. Изучено взаимодействие НА с живыми клетками, выяснено распределение НА по органам и тканям экспериментальных животных.

Химическая прививка к поверхности НА биологически активных и лекарственных веществ делает его перспективной платформой для разработки систем доставки лекарственных препаратов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулакова И.И. *Физика твердого тела*, 2004., 46, 621.
2. Кулакова И.И. Корольков В.В. и др. *Российские нанотехнологии*, 2010, 5 (7-8), 32.
- 3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-03-00543.

1. Kulakova I.I. *Phys. Solid State*. 2004, 46, 636.
2. Kulakova I.I., Korol'kov V.V. et al *Nanotechnologies in Russia*, 2010, 5, 474..

## ТЕРМОХРОМНЫЕ СЕНСОРЫ – КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(II) С ПОЛИАЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Лавренова Л.Г.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск,  
пр-т Акад. Лаврентьева, 3

<sup>б</sup>НИУ Новосибирский государственный университет, 630090,  
Новосибирск, ул. Пирогова 2  
ludm@niic.nsc.ru

Координационные соединения, обладающие свойством «бистабильности», – способностью существовать в двух спиновых состояниях с достаточно большим временем жизни, – представляют интерес в качестве элементной базы для молекулярной электроники. К таким соединениям относятся, в частности, комплексы железа(II) с полиазотсодержащими лигандами, обладающими определенной силой поля. В данных комплексах, имеющих октаэдрическое строение координационного полиэдра (узел  $FeN_6$ ), под воздействием температуры, давления или света определенной длины волны, наблюдается спин-кроссовер  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ . Особый интерес в этом классе соединений вызывают комплексы, в которых спин-кроссовер сопровождается термохромизмом, т.к. это значительно расширяет сферу их практического применения. К ним относятся соединения различных солей железа(II) с 1,2,4-триазолом и его 4-замещенными производными и трис(пиразол-1-ил)метанами. В данных соединениях наблюдается термоиндуцированный спиновый переход, температура которого ( $T_c$ ) существенно зависит от состава соединений – природы лиганда и аниона, заместителя в лиганде, присутствия и числа молекул воды. В зависимости от этих факторов величина  $T_c$  может изменяться в пределах 150–400 К. Спин-кроссовер в данных комплексах сопровождается термохромизмом. Это позволило синтезировать серию соединений, которые по своей природе являются термохромными сенсорами. Такие соединения могут использоваться в различных технологических процессах, для защиты культурных ценностей, ценных бумаг и т.д. Комплексы при нагревании и охлаждении обратимо изменяют цвет от розового (низкоспиновая форма) до белого (высокоспиновая форма).

Исследования выполнялись в рамках Государственного контракта № 02.740.11.0628, выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013).

## ОТ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ К НАНОРАЗМЕРНЫМ

**Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н., Пономарев В.И., Гельчинский Б.Р.**

*Институт металлургии УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург,  
ул. Амундсена, 101, brg@imet.mplik.ru*

В ИМЕТ УрО РАН выполняются фундаментальные научные исследования по разработке теоретических основ получения ультра- и нанодисперсных порошков, по созданию технологии и оборудования для их получения такими методами как газофазной конденсации, термического разложения оксидов, электрохимического восстановления металла, интенсивной пластической деформации металлов и оксидов.

*Теоретические основы синтеза ультра – и нанодисперсных порошков.* Определены физические параметры процесса зарождения и роста частиц в газовой фазе методом многомасштабного компьютерного моделирования, которое предполагает не только моделирование в разных масштабах размеров от атомного, до макроуровня, но и возможность применения результатов моделирования, полученных на одном уровне, в качестве исходных данных для моделирования на следующем уровне масштабирования.

*Методы и технологии получения порошков.*

Разработан метод газофазного синтеза металлических ультра- и нанодисперсных порошков широкого круга металлов. Выполнено исследование наноструктурных превращений стальной поверхности в присутствии субмикронных порошков сплавов меди при жестких термомеханических воздействиях.

Развит метод получения нанопорошков металлов путем термического разложения оксидов. Разработаны конструкционные порошковые стали с новым композиционным типом структуры, состоящей из крупных сферических частиц железного порошка, связанных по границам мелкозернистыми прослойками на основе нанопорошков.

Создана электрохимическая технология производства металлических нанопорошков. Регулируя плотность тока и температуру, можно получать порошки различной формы (равноосные, усы, тонкие пластинки и т.д.) размером от единиц до тысяч нанометров.

Ведутся работы по получению и изучению структуры и свойств компактных нанокристаллических оксидов, полученных методами интенсивных пластических деформаций: сдвиг под давлением, ударно-волновое нагружение, механохимия.

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ  
МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ИК ОПТИКИ СРЕДНЕГО ДИАПАЗОНА****Личкова Н.В.<sup>1</sup>, Загороднев В.<sup>1</sup>, Бутвина Л.Н.<sup>2</sup>,  
Охримчук А.Г.<sup>2</sup>, Дианов Е.М.<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов  
РАН, Московская обл., г.Черноголовка, 142432, Россия*<sup>2</sup>*Научный Центр Волоконной Оптики РАН, ул.Вавилова,38, Москва, 119991,  
Россия. e-mail : lichkova@iptm.ru*

Использование оптических технологий для контроля окружающей среды, медицинской диагностики и других задач, основанных на спектроскопии колебательных спектров, требует создания надежных и относительно дешевых источников света, излучающих в среднем ИК диапазоне. Наряду с халькогенидами и фторидами металлов, в качестве материалов матрицы для создания элементов ИК оптики среднего диапазона, активно исследуются кристаллы на основе хлоридов и бромидов металлов.

В настоящей работе мы представляем результаты исследований по получению и исследованию оптических свойств ряда материалов на основе галогенидов серебра и свинца. Галогениды серебра обладают уникальными свойствами: они прозрачны в широком спектре ИК диапазона, неигроскопичны, нетоксичны, пластичны [1]. Из высокочистых монокристаллов галогенидов серебра и твердых растворов на их основе  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$  с рекордно низким уровнем оптических потерь методом экструзии получены многомодовые волоконные световоды и одномодовые микроструктурированные световоды для передачи излучения  $\text{CO}_2$ -лазера [2]. Для создания активных волоконных световодов исследовали возможность легирования кристаллов галогенидов серебра ионами РЗЭ. Однако низкий возможный уровень легирования кристаллов  $\text{AgHal}$  ( $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ионами РЗЭ ограничивает возможность создания на их основе объемных лазеров среднего ИК диапазона.

Двойные соли на основе галогенидов свинца и щелочных металлов,  $\text{MPb}_2\text{Hal}_5$  ( $\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}$ ), также химически устойчивы, практически неигроскопичны, имеют узкие фоновые спектры и уровень легирования их ионами РЗЭ значительно выше, чем в  $\text{AgHal}$ . Наши исследования были направлены на разработку методов синтеза двойных солей и твердых растворов на их основе, условий легирования их ионами РЗЭ, совершенствование технологии выращивания монокристаллов из них высокого оптического качества и исследование их спектрально-люминесцентных свойств [3]. Впервые в мире в кристалле  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Dy}(3+)$  была получена генерация на длине волны 5,5 мкм при комнатной температуре [4].

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Butvina L "Polycrystalline Fiber" in Book Infrared Fiber Optics, 1998, CRC Press, P.209-249
2. Бутвина Л., Серeda О., Бутвина А., Дианов Е. Квантовая электроника, 39(3), 283(2009)
3. Личкова Н., Загороднев В., Бутвина Л., Охримчук А Неорган. Матер., 42, 81-86(2006)
4. Okhrimchuk A., Butvina L, Dianov E., Lichkova N. J. Opt. Soc. Am. B, V. 24, 2690 (2007)

## ПЛЕНКИ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ СИНТЕЗА УПОРЯДОЧЕННЫХ МАССИВОВ НАНОНИТЕЙ

Лукашин А.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Третьяков Ю.Д.

*Факультет наук о материалах Московского государственного университета  
имени М.В.Ломоносова*

В работе рассматривается метод синтеза нанокompозитов, образованных с использованием пространственно-упорядоченных наноструктур, основанный на прямом формировании наноструктур в объеме матрицы в процессе ее химической модификации. В этом случае матрица должна содержать упорядоченные в пространстве структурные пустоты (поры), которые могут быть заполнены соединениями, последующая модификация которых приводит к формированию наночастиц в этих пустотах. В качестве объектов исследования были выбраны важнейшие классы функциональных нанокompозитов, включая магнитные, оптически-активные и каталитически-активные материалы на основе металлических, оксидных и других наноструктур.

Для получения нанокompозитов был предложен и успешно реализован новый метод синтеза, основанный на использовании в качестве матриц твердофазных соединений (нанореакторов), обладающих структурными пустотами различной топологии, с последующей их химической модификацией. В работе в качестве матрицы были использованы пленки пористого оксида алюминия различной толщины  $L_f$ , с различным диаметром пор  $D_p$  и расстоянием между ними  $D_{int}$  ( $D_p = 15\text{--}200$  нм;  $D_{int} = 50\text{--}500$  нм;  $L_f$  до нескольких сотен микрометров).

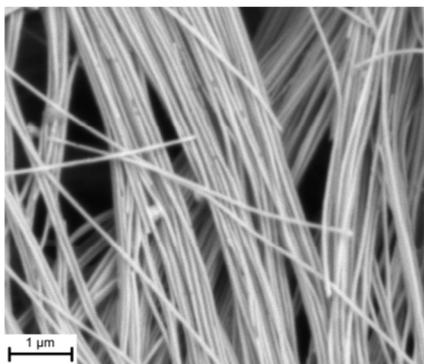


Рис. 1. Нанонити кобальта после растворения матрицы  $Al_2O_3$ .

Предложенный в настоящей работе подход, основанный на получении наноструктур в пористых матрицах с упорядоченной системой структурных пустот, является универсальным методом синтеза функциональных композитных материалов. Основными преимуществами предложенного метода синтеза являются возможность контроля размера и формы наночастиц, управление анизотропией наночастиц, возможность получения массивов наночастиц, обладающих одно-, двух- и трехмерным упорядочением с заданным периодом повторяемости, предотвращение агрегации наночастиц и защита от внешних воздействий, механическое закрепление наночастиц в матрице, отсутствие стадии внедрения наночастиц в матрицу. Этот

метод сочетает в себе простоту химических способов матричной изоляции наночастиц с возможностью получения низкоразмерных и пространственно-упорядоченных наноструктур, характерной для синтеза в нанореакторах (рис. 1).

Необходимо отметить, что в получаемых композитах матрица не только оказывает стабилизирующее действие на синтезируемые наноструктуры и обеспечивает необходимые механические свойства конечным материалам, но и играет существенную роль в формировании их функциональных свойств, позволяя достичь таких характеристик, которые не могут быть получены для свободных наночастиц.

## ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ СБОРКИ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

Малыгин А.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26,*

Метод молекулярного наслаивания (МН), известный в публикациях западных ученых как атомно-слоевое осаждение (АСО), в течение полувека с момента создания прошел путь от фундаментальных основ, сформулированных в начале 60-х годов прошлого века в работах В.Б.Алесковского и С.И.Кольцова, до реального технологического процесса [1, 2].

Возможности широкого практического использования нанотехнологии на принципах метода МН, в значительной степени, определяются реальностью создания как экспериментальных образцов новых материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками, так и соответствующего технологического оборудования для организации их массового производства. Как показывает анализ работ по методу МН-АСО, указанные задачи в настоящее время активно решаются или уже частично реализованы в ряде развитых стран (Финляндия, США, Великобритания, Япония, КНР и др.).

В докладе представлены некоторые результаты по созданию с применением метода МН материалов различного функционального назначения (сорбентов, катализаторов, керамики, люминофоров, композиционных материалов, покрытий и др.).

Сформулированы требования к аппаратурно-технологическому оформлению процесса МН в целом, а также некоторые конструктивные особенности установок в зависимости от химической природы реагентов (модификаторы и твердофазные матрицы), формы и геометрических размеров исходных подложек (порошки, в том числе, наноразмерные, волокна, пластины, изделия сложной конфигурации, пористые носители), способов организации синтеза в проточных, вакуумных и проточно-вакуумных режимах.

По полученным результатам выделены три основных уровня НИР и ОКР в области создания материалов, в том числе, наноматериалов методом МН:

- ориентированные фундаментальные исследования, результатом которых являются экспериментальные образцы;
- продукты, прошедшие испытания применительно к конкретным областям применения и перспективные для внедрения;
- материалы, уже использующиеся в промышленности.

Сегодня не вызывают сомнений перспективы широкого практического применения метода МН не только в электронике, но и в других областях твердофазного наноматериаловедения [3].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00658) и Минобрнауки (госконтракт № П-685).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кольцов С.И., Алесковский В.Б., ЖФХ, 1968, **42**, 1210.
2. Алесковский В.Б., ЖПХ, 1974, **47**, № 10, 2145.
3. А.А. Malygin., J. of Industrial Engineering Chemistry (The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry), 2006, **12**, № 1 - 11.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА И ПРОБЛЕМА СОЗДАНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Мелихов И.В., Симонов Е.Ф.**

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991, Москва,  
Ленинские горы, д. 1, стр. 3  
e-mail: Melikhov@radio.chem.msu.ru*

В конце прошлого века экспериментальная техника обеспечила возможность проследить за тем, как атомы (молекулы) объединяются в твердые тела (частицы вещества), и как изменяются их свойства при взаимодействии с окружающей средой. Это дало возможность детализировать представление об эволюции твердого вещества как во Вселенной в целом, так и в каждом лабораторном реакторе, где образуются его частицы. Оказалось возможным сформулировать основное уравнение эволюции функции  $\varphi(\vec{X}, t)$  распределения частиц по свойствам  $\vec{X}$  в виде

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \vec{X}} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \vec{X}} \left[ (a^2 \alpha + b^2 \beta) \varphi - (a\alpha - b\beta) \varphi \right] - W \right\},$$

где  $a$  и  $b$  - характерные изменения свойств частиц в результате единичного события, приводящего к возрастанию и уменьшению  $\vec{X}$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  - частоты появления этих событий в момент времени  $t$ ,  $W$  - интенсивность ухода частиц с данными свойствами из рассматриваемого коллектива частиц.

Данное уравнение может быть выведено с помощью условий сохранения числа молекул и баланса числа частиц в закрытой системе. Оно отражает представление о том, что любое изменение  $\vec{X}$  связано с дискретными событиями, часть которых увеличивает, а часть - уменьшает  $\vec{X}$ , причем частоты событий нужно определять экспериментально.

Это уравнение описывает результаты многих экспериментов и может быть использовано при разработке оптимальной технологии создания материалов, если процесс создания представить как изменение состояния множества частиц вещества при последовательных воздействиях, приближающих вещество к материалу. Решая данное уравнение, можно найти свойства среды, при которых частотные функции  $\alpha$  и  $\beta$  обеспечат приобретение частицами целевых свойств за минимальное время.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мелихов И.В.. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М: Бином, 2006.
2. Мелихов И.В., Симонов Е.Ф., Рудин В.Н., Божевольнов В.Е.. Проблема оптимальных технологий функциональных материалов. Теор. основы хим. технологии, 2010, т. 44, N 6, с. 611-619.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СВС И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Лорян В.Э.**

*Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики  
и проблем материаловедения РАН, 142432,  
Черноголовка, Институтская, 8, merzh@ism.ac.ru*

Понимание механизмов фазовых и структурных превращений в волне горения и в конечных продуктах позволяет управлять структурой и характеристиками СВС-материалов. Это направление исследований, призванное рассматривать совместно кинетику химических реакций, процессы тепло- и массообмена и кинетику структурных превращений, вскрывая прямые и обратные связи между скоростями этих процессов, получило название «структурная макрокинетика». Чрезвычайно важной задачей структурной макрокинетики является выяснение локализации зоны образования конечного СВС-продукта (формируется ли он в главной зоне горения, т.е. вблизи фронта или вдали от неё). В первом случае реализуется равновесный механизм фазообразования, основанный на концепции реакционной диффузии (так называемый равновесный механизм Хайкина–Алдушина–Мержанова), во втором – неравновесный механизм Боровинской, в котором предполагается существование промежуточного неравновесного состояния продуктов, что в свою очередь, приводит к разделению процессов горения и фазообразования. То есть зоны горения и структурных превращения разделены во времени: горение, приводящее к разрушению старой структуры, завершается до того как начнётся образование новой структуры и возникают начальные условия для протекания пост-процессов. Последние не оказывают никакого влияния на скорость фронта. Темп остывания продуктов горения влияет на уровень их неравновесности. Известные диаграммы состояния в данном случае не отражают реальное состояние вещества. Существование предельного режима неравновесного структурообразования открывает возможность использования СВС-процесса в проблеме синтеза наноматериалов. При этом важную роль играет скорость охлаждения продуктов горения. В докладе проведён анализ связи структуры конечного продукта с режимами горения и остывания и приведены примеры синтеза керамических материалов с особыми свойствами.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С ОКСИДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Милейко С.Т.

*Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка Московской обл., 142432  
e-mail: mileiko@issp.ac.ru*

Принципиально новое семейство высокотемпературных композитов получено в результате работ последних лет, выполненных исследовательской группой автора. Эти работы основаны, во-первых, на использовании оксидных волокон, получаемых методом внутренней кристаллизации (МВК) [1], и во-вторых, на разработке и интенсивном использовании структурных (микромеханических) моделей композитов, позволяющими существенно сократить объём физического эксперимента на стадии разработки принципиальных схем композитных структур [2].

МВК позволил получать оксидные волокна - монокристаллические (сапфир, муллит, гранаты) и различные эвтектические. Особенность метода состоит в возможности получения пучка волокон, состоящего из сотен или тысяч элементов, что обеспечивает высокую производительность технологического процесса и, соответственно, достаточно низкую стоимость волокон, делая их пригодными для конструктивных приложений [3]. Разработанные модели позволили в относительно короткий срок сконструировать и испытать большое количество вариантов структур композитов с металлической (никелевой), интерметаллидной (TiAl) и керамической (YAG) матрицами. Композиты первого типа обеспечивают сопротивление ползучести при 1150°C на базе 100 ч, достигающее 150 МПа при плотности около 6.5 гс/см<sup>3</sup>. Замена никелевой матрицы на более тугоплавкую позволит поднять рабочую температуру до ~1400°C. Композиты второго типа характеризуются нехрупким типом поведения и высоким сопротивлением ползучести до температур 900 – 1000°C. Композиты третьего типа (YAG-YAG) характеризуются квази-пластической кривой деформирования и, будучи оптимизированными, могут быть основой материалов, работающих длительно в окислительной среде при температурах до 1600 - 1700°C.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Милейко С.Т., Казьмин В.И., *Механика композитных материалов*, 1991, №5, 898.
2. Mileiko S. T., *Compos. Sci. and Technol.*, **62**, 2002, 195.
3. Милейко С.Т., Колчин А.А., *Деформация и разрушение материалов*, №1, 2006, 2.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (Проект 08-03-01068).

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И УПРАВЛЕНИЕ ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫМИ ПРОЦЕССАМИ В ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

**Мирочник А.Г.<sup>а</sup>, Жихарева П.А.<sup>а</sup>, Седакова Т.В.<sup>а</sup>, Федоренко Е.В.<sup>а</sup>,  
Буквецкий Б.В.<sup>а</sup>, Калиновская И.В.<sup>а</sup>, Жижченко А.Ю.<sup>б</sup>,  
Витрик О.Б.<sup>б</sup>, Кульчин Ю.Н.<sup>б</sup>, Сажников В.А.<sup>в</sup>,  
Аристархов В.П.<sup>в</sup>, Алфимов М.В.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
690022 Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159.  
Факс: (4232)311 889. E-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

<sup>б</sup>Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения  
Российской академии наук, 690022 Владивосток, ул. Радио, 5

<sup>в</sup>Центр фотохимии РАН, 119421, г.Москва, ул.Новаторов, 7а

В докладе представлены данные о взаимосвязи строения, люминесцентных, триболоминесцентных, размернозависимых люминесцентных, термохромных и фотохимических свойств разнометалльных комплексов лантаноидов и полимерных композиций на их основе; соединений галогенидов Sb(III) и Te(IV) с азотсодержащими внешне-сферными катионами;  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.

Результаты исследований могут быть использованы для целенаправленного поиска и разработки светотрансформирующих материалов, обладающих высокой интенсивностью люминесценции и фотостабильностью.

Показаны примеры нано- и микроструктурированных функциональных оптических материалов на основе комплексных соединений лантаноидов, бора, теллура(IV), сурьмы(III). Полученные данные могут быть использованы при разработке сенсорных материалов для детектирования паров химических соединений, в частности, паров полярных растворителей и моноциклических ароматических углеводородов. Показаны примеры оптических материалов перспективных для разработки устройств для преобразования и обработки оптических сигналов. Обсуждены геометрические и электронные аспекты механизма триболоминесценции и термохромизма комплексов лантанидов и  $s^2$  – ионов.

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КВАРЦА

**Мофа Н.Н., Шабанова Т.А., Мансуров З.А**

*Институт проблем горения, Алматы, Богенбай батыра, 172, Казахстан  
Nina.Mofa@kaznu.kz*

Дисперсионные системы различного масштабного уровня являются базовым материалом при получении адсорбентов, катализаторов, абразивов, наполненных полимеров и других композитов. В высокодисперсных системах исключительная роль отводится поверхности частиц, ее структурным особенностям и свойствам. В результате механохимической обработки (МХО) кварца с углерод- и азотсодержащими органическими соединениями были получены частицы сложного строения: кварцевое ядро, закапсулированное в металлполимерные наноразмерные оболочки. Электронно-микроскопическими исследованиями показано многообразие морфологических форм и наноструктурированных образований на поверхности модифицированных кварцевых частиц [1]. Эти изменения, прежде всего, связаны с участием углерода модифицирующей добавки. На поверхности кварцевой частицы образуются плотные органические пленки кремний-углеродного состава различной конфигурации: текстурированные, слабо окристаллизованные, ажурные, свернутые в трубки. В зависимости от режимов механохимической обработки и модифицирующих добавок полученные материалы характеризуются значительными изменениями физико-химических свойств: электрических, магнитных, сорбционных [2].

Предложена модель взаимосвязи физических и химических процессов, имеющих место в механическом реакторе при обработке кварцосодержащих систем, позволяющая прогнозировать формирование материала необходимого качества и конкретного функционального назначения. Модель формирования наноструктурированных систем на основе кварца, как пьезоэлектрика, построена на основе электромагнитного отклика системы на импульсное механическое нагружение.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Mofa N.N., Shabanova T.A., Ketegenov T.A., Chervyakova O.V, Mansurov Z.A. Eurasian Chem. Tech. Journal, 2003, **5**, 297.
2. Mofa N., Mansurov Z., Xanthopoulou. G. Euro-Asian Journal of Sustainable Energy Development Policy, 2010, **V 2, №1**, 39.

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

**Нехорошев В.П., Гаевая Л.Н., Туров Ю.П., Нехорошев С.В.,  
Гаевой К.Н.**

*Сургутский государственный университет ХМАО – Югры  
Тюменская область, г. Сургут, пр. Ленина, 1*

Разработана технология получения новых полифункциональных материалов окислением расплава атактического полипропилена (АПП) кислородом воздуха при температуре 180–250 °С. Непрерывная технологическая схема производства окисленного атактического полипропилена (ОАПП) состоит из реактора плавления полимера и четырех реакторов окисления барботажного типа. Окисление АПП, побочного продукта производства завода полипропилена ООО «Томскнефтехим», осуществляется на опытно-промышленной установке мощностью 400 тонн ОАПП в год. Опыт эксплуатации установки показал, что выход полимерных продуктов термоокислительной деструкции АПП составляет 95 %, а низкомолекулярных конденсирующихся в холодильнике продуктов – 5 мас.%. Показано, что ОАПП содержит олефиновые двойные связи, полярные гидроксильные и карбонильные группы, которые определяют специфические области использования этого полимера для улучшения адгезионных, эксплуатационных и технологических свойств композиционных материалов. Низкомолекулярные продукты окисления АПП содержат 80 мас.% полиметилзамещенных алканов C<sub>9</sub>–C<sub>39</sub> с примесью алкенов (17 %), спиртов и кетонов (3 %).

Производство и реализацию основных и побочных продуктов окислительной деструкции АПП осуществляет инновационное малое предприятие ООО «Атактика» (г. Томск).

Основным потребителем ОАПП являются дорожно-строительные организации и предприятия, изготавливающие рулонные кровельные материалы. Показано, что ОАПП является эффективным модификатором битумов, полученных из парафинистых нефтей по технологии высокотемпературного окисления гудрона. Битумно-полимерные вяжущие материалы, содержащие 2–5 мас.% ОАПП, обладают хорошими низкотемпературными свойствами, повышенной твердостью, теплостойкостью, стойкостью к термоокислительной деструкции и старению. Предложена схема реакций взаимодействия полициклических ароматических соединений битумов с ОАПП при 120–160 °С.

Стабилизатор для щебёночно-мастичного асфальтобетона, выпускаемый ООО «Фирма ГБЦ», содержащий до 30 мас.% ОАПП, повы-

шает эксплуатационные свойства покрытия дорожного полотна предохраняя его от преждевременного разрушения.

Термопластичные герметизирующие материалы, содержащие до 10 % ОАПП, получаемые по оригинальной технологии на предприятии ЗАО «Гермаст», обладают высокими эксплуатационно-технологическими свойствами.

Химический маркер для скрытой маркировки веществ, материалов и изделий на основе смеси фталейнов, силикагеля и карбоновой кислоты, дополнительно содержащий адгезионно-активный ОАПП (до 16 мас.%), обладает высокой конспиративностью применения, надежной идентификацией при экспертном исследовании и повышенным временем сохранности маркера на объектах.

Низкомолекулярные продукты окисления АПП обладают уникальным молекулярно-массовым распределением полиметилзамещенных алканов, что позволяет использовать их в качестве маркеров товарных бензинов, дизельных и реактивных топлив. Низкие концентрации маркеров 0,02–0,2 %, гарантирующие надежную идентификацию топлив методом ГЖХ, не влияют на эксплуатационные показатели топлив.

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ****Озерин А.Н.**

*Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С.Ениколопова Российской Академии Наук,  
117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70,  
e-mail: ozerin@ispm.ru*

Полимерные композиционные материалы, наполненные высокодисперсными функциональными частицами, широко используются в современном промышленном производстве и различных технологиях.

Переход к новым типам наполнителей, а именно – к нанонаполнителям, приводит к появлению совершенно новых свойств композитов (проницаемость, оптическая прозрачность, самопассивация, огнезащитные свойства и т.п.), недостижимых при использовании традиционных наполнителей или модификаторов.

Показано, что для эффективной модификации свойств полимерных нанокompозитов необходимо удовлетворить ряду требований к таким системам: (1) наночастицы должны иметь узкое распределение по размерам; (2) характерные линейные размеры наночастиц и полимерных макромолекул должны быть одного порядка величины; (3) взаимодействие между наночастицами и полимерными макромолекулами должно быть "оптимальным" для эффективного диспергирования наночастиц.

Последнее требование представляется наиболее важным, поскольку управление взаимодействием наночастица-полимер открывает дополнительные возможности придания новых свойств полимерным нанокompозитам.

Целью данной работы является обзор современных достижений в области изучения структуры и свойств полимерных нанокompозитов, а также исследование возможностей и ограничений изменения морфологии нанокompозитов, регулирования их структуры и свойств посредством контролируемого размещения наночастиц в полимерной матрице, в том числе - с использованием гетерогенных аморфно-кристаллических полимерных матриц в качестве шаблонов.

Обсуждаются некоторые экономические аспекты и перспективы крупномасштабного производства полимерных нанокompозитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований П-22 Президиума РАН.

## НАНОКЛАСТЕРНЫЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ СО СТРУКТУРОЙ БУКИБОЛА, ТОРА: СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

**Остроушко А.А., Коротаев В.Ю., Тонкушина М.О., Данилова И.Г.,  
Гетте И.Ф., Медведева С.Ю., Сафронов А.П., Гргегоржевский К.В.,  
Прокофьева А.В., Мартынова Н.А., Русских О.В.**

*Уральский государственный университет им. А.М.Горького,  
Екатеринбург, пр. Ленина. 51, alexandre.ostroushko@usu.ru*

Нанокластерные полиоксометаллаты (ПОМ) на основе Мо привлекают внимание уникальной очень совершенной структурой. К настоящему времени, в первую очередь благодаря работам под руководством профессора А.Мюллера (Университет г. Билефельд), доказано существование нанокластеров со структурой типа кеплерата (сходна с букиболами или фуллеренами), торообразных структур, включающих сотни атомов молибдена или других элементов, воду и стабилизирующие (преимущественно органические) лиганды. Синтез таких соединений происходит в водных растворах. Нами изучены кеплераты с ацетатными и хлорацетатными лигандами, содержащими 132 иона 5 и 6 валентного Мо ( $\text{Mo}_{132}$ ), соединение с замещением Мо(V) на Fe(III)  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ , также ацетатсодержащие торы  $\text{Mo}_{138}$ . Попытка синтеза нового тора с трифторацетатными группами  $\text{Mo}_{138}\text{F}_3$ , свидетельствует о том, что получение такого соединения не исключено.

Полиоксометаллаты изучены с точки зрения их специфических сорбционных характеристик по отношению к органическим веществам, транспортных свойств в растворах в виде нанокластерных ионов и комплексов, в частности, с водорастворимыми неионогенными полимерами. Существование таких комплексов в растворах установлено нами. В пленочных композициях с ПВС, ПВП, ПЭГ энергетический фактор не способствует возникновению подобных комплексов. Однако присутствие макромолекул полимера приводит к увеличению параметров кристаллической решетки кеплератов. ПОМ оказывают фотостабилизирующее действие на полимеры. Возможен управляемый транспорт указанных ионов в средах, содержащих воду, в живом организме  $\text{Mo}_{132}$  и  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  диссоциируют на более простые формы, и молибден не накапливается, т.к. его соединения метаболизируются далее естественным путем. Токсичность  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  (опыты на крысах) существенно ниже за счет отсутствия Мо(V), чем у его аналога  $\text{Mo}_{132}$ . Наличие у кеплератов внутренней полости и возможность комплексообразования дают надежды на их использование как средства адресной доставки веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00799).

## МОДИФИКАТОРЫ ТРЕНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДОВ МОЛИБДЕНА

**Паренаго О.П., Кузьмина Г.Н., Терехин Д.В.**

*Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 29  
e-mail: parenago@ips.ac.ru*

Известно, что серосодержащие соединения молибдена являются активными добавками к смазочным материалам, понижающими трение и износ трущихся металлических поверхностей<sup>1</sup>. В докладе суммированы результаты по синтезу наночастиц трисульфида молибдена и изучению их антифрикционной активности в составе минерального смазочного масла. Синтез наночастиц  $\text{MoS}_3$  проводили взаимодействием тиомолибдата аммония с ионными жидкостями - тетраалкиламмоний галогенидами с последующим термосольволизом продуктов реакции<sup>2</sup>. Для растворения наночастиц в среде неполярных углеводородов их поверхность обрабатывали специальными соединениями-модификаторами, например, алкенилсукцинимидом.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния определены размеры наночастиц и распределение их по размерам. В зависимости от природы исходных тетраалкиламмоний галогенидов диаметр частиц находится в пределах 15-70 нм. Распределение по размерам также определяется длиной алкильных групп в азотсодержащих ионных жидкостях и может быть уни-, бимодальным или терамодальным.

С использованием машины трения марки CETR показана высокая антифрикционная активность наночастиц  $\text{MoS}_3$  в растворе вазелинового масла при концентрации молибдена, равной 250 ppm.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Mitchell P.C.H. *Wear*. 1984. **100**. P. 281-300
2. Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П. Патент 2302452 РФ, 2007

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (офи-м), проект № 09-03-12243

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ И ЛИГАТУРНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ НИЗКОЧАСТОТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ

**Пастухов Э.А., Бодрова Л.Е., Попова Э.А.**

*ИМЕТ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Амундсена, 101,  
e-mail: admin@imet.mplik.ru*

В ИМЕТ УрО РАН для получения композитных и лигатурных сплавов используется способ механической активации расплавов низкочастотными колебаниями (НЧК),<sup>1</sup> передаваемыми в расплав через графитовый поршень-излучатель, и позволяющий при бародинамических нагрузках создавать в нем режим интенсивного перемешивания. Воздействие НЧК может проводиться в широком температурном и временном диапазоне. В результате изменяется состояние расплава перед кристаллизацией, уменьшается размер существующих в расплаве микрогруппировок, интенсифицируются диффузионные процессы, повышается смачиваемость внедряемых частиц твердой фазы матричным расплавом, снижается содержание газов. Работы с применением НЧК ведутся в направлении получения литых композитов и лигатур. Изучаются температурные и временные условия воздействия НЧК на медные расплавы при получении литых композитов  $\text{Cu-Cr}_3\text{C}_2$ ,<sup>2</sup>  $\text{Cu-WC}$ ,<sup>3</sup>  $\text{Cu-NbC}^4$ . Композиты  $\text{Cu-Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{Cu-WC}$  создаются замешиванием карбидов в расплав меди, а  $\text{Cu-NbC}$  – синтезом в нем  $\text{NbC}$ . При этом разрабатываются технологии получения как градиентно-, так и объемно-упрочненных композитов с различными размерами упрочняющей фазы. Электропроводность и твердость получаемых сплавов соответствуют требованиям, предъявляемым к электроконтактным материалам для низковольтной аппаратуры. Изучаются условия получения лигатурных сплавов  $\text{Al-Ti-C}^5$  с двумя зародышеобразующими фазами  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и  $\text{TiC}$  воздействием НЧК на расплавы  $\text{Al-Ti}$ , оценивается их модифицирующая способность на алюминии и его сплавах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пастухов Э.А., Попова Э.А., Бодрова Л.Е., Ватолин Н.А. *Расплавы*, 1998, **3**, 7.
2. Бодрова Л.Е., Попова Э.А., Пастухов Э.А., Долматов А.В., Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Захаров Р.Г. *Расплавы*, 2008, **2**, 3.
3. Бодрова Л.Е., Пастухов Э.А., Долматов А.В., Попова Э.А., Гойда Э.Ю. *Расплавы*, 2010, **5**, 10.
4. Бодрова Л.Е., Попова Э.А., Пастухов Э.А., Долматов А.В., Гойда Э.Ю. *Металлы*, 2010, **5**, 64.
5. Попова Э.А., Бодрова Л.Е., Барбин Н.М. и др. *Расплавы*, 2009, **5**, 3.

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ЭВТЕКТИК. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

**Первов В.С.**

*Московский государственный университет инженерной экологии,  
ул. Ст. Басманная 21/4, Москва, 105066 Россия Ленинский пр., 31, Москва,  
119991, Россия, e-mail: evma@igic.ras.ru*

Обоснован новый подход к пониманию феномена эвтектик, учитывающий взаимодействие между несоразмерными структурными элементами. Обсуждаются возможности создания новых функциональных материалов с учетом особенностей метастабильных и промежуточных структур, образующихся в результате таких взаимодействий.

Выбраны экспериментальные методики для их исследования. Доказано, что в ряде оксидных и халькогенидных систем возможно образование достаточно устойчивых псевдооднофазных кристаллических структур (неавтономных фаз), обладающих признаками супрамолекулярного ансамбля. Предполагается, что причинами их возникновения могут быть и термодинамические и кинетические характеристики взаимодействия субструктур.

Результаты теоретических расчетов, выполненных в рамках классической модели Френкеля-Конторовой, показали, что для реальных значений параметров модели начиная с определенной длины цепочки, выгодна ее фрагментация. При высоких потенциалах взаимодействия можно найти предельные значения параметров для данной цепочки, когда за счет сжатия или растяжения разрывов не будет. Этот случай соответствует образованию метастабильного (первичного) твердого раствора. Таким образом, в системе с несоразмерными взаимодействующими структурами могут быть реализованы и варианты механической смеси фаз (этот вариант в настоящее время является основой теории эвтектик) и метастабильных твердых растворов или неавтономных супраструктур, стремящихся к релаксации.

Была предложена и экспериментально проверена идея о возможном использовании неавтономных фаз в качестве функционального материала – катода для литий-ионного аккумулятора.

Работа при финансовой поддержке РФФИ, проекты 09-03-00507 и 11-03-00412.

## НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД МОДИФИЦИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИФТОРОЛЕФИНОВ В ПЛАЗМЕ

**Пискарев М.С., Гильман А.Б., Батуашвили М.Р., Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Кузнецов А.А.**

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской Академии Наук, 117393, Москва, ул. Профсоюзная 70  
e-mail: plasma@ispm.ru*

Известно использование различного рода газовых разрядов для изменения свойств гидрофобной поверхности полифторолефинов, позволяющее существенно улучшать их контактные свойства. Например, для политетрафторэтилена были получены значения краевого угла смачивания по воде  $\theta \sim 50^\circ$  при обработке в течение нескольких минут.

Нами проведены систематические исследования воздействия разряда постоянного тока на поверхность полимерных пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ), сополимера тетрафторэтилена с этиленом, сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, сополимера гексафторпропилена с винилиденфторидом, поливинилиденфторида, сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом. Экспериментально установлено, что такая обработка приводит к эффективному и устойчивому во времени модифицированию поверхности пленок, позволяет достичь наиболее низких значений краевого угла смачивания и наиболее высоких значений поверхностной энергии, чем воздействие иных видов разряда (например, для ПТФЭ получены значения  $\theta = 30-35^\circ$ ). Поверхность обработанных в разряде пленок остается гидрофильной в течение не менее 3 мес. Изучение влияния параметров процесса: времени обработки, плотности тока, состава рабочего газа, расположения образца на катоде или аноде, на поверхностные свойства пленок позволили найти оптимальные условия модифицирования. Методом Т-теста показано увеличение силы отслаивания пленки ПТФЭ от Scotch®810 с 30 до 250 Н/м при времени обработки в плазме 10 с.

Методами Фурье-ИК- и рентгенофотоэлектронной спектроскопии установлено, что под действием разряда происходит изменение химического состава и структуры фторполимеров – уменьшение содержания фтора, образование ненасыщенных и полисопряженных фрагментов цепи, а также кислородсодержащих групп, с возникновением которых связано, по-видимому, изменение их контактных свойств.

Работа при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 7П и Гранта Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ НШ-4371.2010.3.

## СТРОЕНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА, ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА: ОТ ТЕОРИИ К ЭКСПЕРИМЕНТУ

Пичугина Д.А.,<sup>а,б</sup> Мажуга А.Г.,<sup>а</sup> Голубина Е.В.,<sup>а</sup> Николаев С.А.,<sup>а</sup>  
Ланин С.Н.,<sup>а</sup> Шестаков А.Ф.,<sup>б</sup> Кузьменко Н.Е.<sup>а</sup>

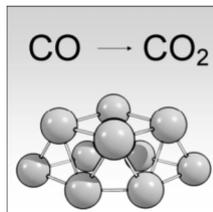
<sup>а</sup>*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,  
daria@phys.chem.msu.ru*

<sup>б</sup>*Институт проблем химической физики РАН,  
142400, Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1*

Золото, являясь химически инертным металлом, в ультрадисперсном состоянии обладает уникальными свойствами: высокая каталитическая и биохимическая активность, интенсивная фотолуминесценция и ферромагнетизм.<sup>1</sup> Применение золотосодержащих катализаторов в промышленности открывает возможность для реализации инновационных экологически-безопасных производств.

В докладе представлены результаты изучения строения кластеров  $Au_n$ ,  $Au_nMe$  ( $Me=Ni, Pd$ ), и исследования каталитической и адсорбционной активности изолированных кластеров и наночастиц золота, нанесенных на оксиды металлов. Решение поставленной задачи осуществлялось при объединении синтетических подходов получения веществ с заданными свойствами и современных методов квантовой химии, в результате чего удалось разработать методику получения нанесенных наночастиц золота, обладающих высокой каталитической и адсорбционной активностью.<sup>2</sup>

Показана возможность появления на поверхности частицы центров  $Au^{\delta+}$  в случае наличия дефекта или при введении дополнительного металла ( $Ni$  или  $Pd$ ) в структуру кластера. Установлено, что подобные катионные центры снижают эффективную энергию активации в исследуемых каталитических реакциях (изомеризация аллилбензола, образования  $H_2O_2$ , окисление  $CO$ ).



### ЛИТЕРАТУРА

1. Bond G.C., Louis C.L., Thompson D.T. *Catalysis by Gold*. – London: Imperial College Press, 2007. –366 p.
2. Golubina E.V., Pichugina D.A., Majouga A.G., Aytekenov S.A. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2010, **175**, 297.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-107.2011.3.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ТУГОПЛАВКИХ НАНОЧАСТИЦ  
НА МАКРОКИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ, МЕХАНИЗМ  
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА  
КОМПОЗИЦИОННЫХ СВС- МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
КАРБИДА И НИКЕЛИДА ТИТАНА**

**Погожев Ю.С., Кудряшов А.Е., Новиков А.В., Левашов Е.А.**

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
119049, Москва, Ленинский проспект 4,  
e-mail: pogozhev@rambler.ru*

Исследованы закономерности влияния начальной температуры СВС процесса, состава исходных реакционных смесей и легирующего нанодисперсного компонента на макрокинетику процесса горения при синтезе композиционных керамических материалов на основе карбида и никелида титана. Показано влияние тугоплавких наночастиц на механизмы горения и структурообразования продуктов синтеза. На основании полученных результатов, сделано предположение о том, что легирование исходных составов наночастицами тугоплавких соединений приводит к торможению реакции образования TiC из-за частичной блокировки реакционной поверхности сажи, как наиболее высокодисперсного компонента в системе, и ведущей становится реакция образования TiNi. При этом химические реакции в зоне горения протекают не параллельно (как в смесях без наночастиц), а последовательно. Кроме того, введение нанокompонента способствует формированию в зоне горения более высокодисперсных зерен TiC и TiNi. Данный эффект согласуется с предположением о смене стадийности протекания химических реакций в зоне горения, когда в присутствии наночастиц инертного компонента карбид титана начинает образовываться на более поздней стадии. В тоже время инертные наночастицы, попадая в высокотемпературный титано-никелевый расплав, резко увеличивают число центров кристаллизации, что приводит к формированию субмикронных зерен на стадии первичного структурообразования<sup>1-2</sup>. По результатам проведенных комплексных исследований полученных компактных продуктов синтеза установлен эффект позитивного влияния наночастиц на физико-механические характеристики и жаростойкость сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Kudryashov A.E. *Russian journal of non-ferrous metals*, 2008, **49**, №5, 397.
2. Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Замулаева Е.И. и др. *Цветные металлы*, 2010, **8**, 63.

## ФРОНТАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ

**Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
142432, Черноголовка Московской области, просп. акад.Семенова, 1,  
e-mail: adpotog@icp.ac.ru*

Металлосодержащие мономеры (акриламидные металлокомплексы общей формулы  $[M(CH_2=CHCONH_2)_4](NO_3)_n \cdot xH_2O$ , где  $M = Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Pd(II)$   $n = 2, 3$ ;  $x = 0, 2$ ) представляют интерес для фронтальных процессов как высокоэнергетические вещества, для которых теплота реакции превосходит тепловые потери.<sup>1</sup> Полимеризационный процесс протекает в расплаве мономера в наиболее мягких условиях - при атмосферном давлении либо в вакууме в отсутствие химических инициаторов или активаторов. Для анализа теплофизических свойств и стабилизации фронтальных режимов полимеризации металломономеров сформулирована<sup>2</sup> одномерная модель как сопряженная задача для двух полупространств с источником тепловыделения на их движущейся границе сопряжения. Теплофизические свойства таких систем таковы, что позволяют вводить на стадии полимеризации до 35% (масс.) наполнителей типа  $SiO_2, TiO_2$  и др., с формированием полимер-неорганического нанокompозита. Это также позволяет стабилизировать тепловой режим, управлять процессами тепловыделения и тепловыми потерями. Такие же подходы реализованы для получения в ходе фронтальной полимеризации полимер-иммобилизованных каталитических систем,<sup>3</sup> многокомпонентной ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  или  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4-\delta}$  ( $n=1\div 3$ )) ВТСП-керамики,<sup>4</sup> полимер-защищенных квазикристаллов (типа  $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$  и  $Al_{54}Cu_9Mg_{37}$ ).<sup>5</sup>

### ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. *Высокомолек.соед., Сер. А*, 2004, **46**, 437.
2. Холпанов Л.П., Закиев С.Е., Помогайло А.Д. *Докл. АН*, 2004, **395**, 211.
3. Джардималиева Г.И., Дорохов В.Г., Голубева Н.Д., Помогайло С.И., Ляхович А.М., Савченко В.И., Помогайло А.Д. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2009, 2007.
4. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С., Джардималиева Г.И., Дубовицкий А.В., Пономарев А.Н. *Изв. АН, Сер. хим.*, 1995, 1096.
5. Алдошин С.М., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Абузин Ю.А. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2011 (в печати).

## НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ ОКСИДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК

Попов А.В.<sup>1</sup>, Снежко Н.Ю.<sup>1</sup>, Патрушева Т.Н.<sup>1</sup>, Холькин А.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,  
e-mail: kholkin@igic.ras.ru

Для преобразования солнечной энергии в электрический ток используется фотоактивный материал – оксид титана, пропитанный красителем, представляющий альтернативу кремниевым солнечным элементам. Краситель способствует генерации электроэнергии из видимого света за счет увеличения эффективности поглощения фотонов при малых энергозатратах. Оксидные солнечные элементы основаны на принципе сенсбилизации (увеличения ширины запрещенной зоны) широко-зонного полупроводника.

Наиболее важной операцией в процессе изготовления оксидных солнечных ячеек является изготовление нанокристаллических материалов фотоанода. Простая процедура была разработана для получения  $\text{TiO}_2$  при низких температурах наноструктурных пленок. Согласно этому методу экстракт титана был получен из раствора неорганической соли титана, при этом возможна очистка от примесей. Экстракционно-пиролитическим методом были получены тонкие пленки диоксида титана на стеклянной подложке, покрытой оксидом индия-олова (ITO), нанесенным тем же экстракционно-пиролитическим методом. Структурные свойства пленок характеризовались микроскопией и рентгеновской дифракцией. Чистые пленки  $\text{TiO}_2$  без каких-либо органических остатков, состоящие из наночастиц, были сформированы с удельной поверхностью  $56 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Пленки  $\text{TiO}_2$ , подготовленные по вышеописанной процедуре на ITO стекле, погружались в раствор экстракта рутения для адсорбции сенсбилизатора. Квази-твердотельные, сенсбилизированные красителем, солнечные ячейки с использованием тонких пленок  $\text{TiO}_2$  на ITO стеклянных поверхностях были собраны с использованием полиэтиленгликоля с ионной жидкостью  $\text{LiClO}_4$  в качестве электролита.

С целью замены стеклянных подложек на гибкие пленки  $\text{TiO}_2$  были изготовлены на стеклоткани, покрытой предварительно оксидом индия-олова. Проводимость стеклоткани соответствовала проводимости пленки ITO на стекле. Проведенные измерения фототока короткого замыкания показали значения  $80\text{--}120 \text{ мкА}/\text{см}^2$ . В настоящее время проводится дальнейшее совершенствование солнечной ячейки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00188).

## НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ БИОМАТЕРИАЛЫ С УЛУЧШЕННОЙ РЕЗОРБЦИЕЙ: СТРАТЕГИЯ ПОИСКА И ПРИМЕРЫ

**Путляев В.И.,<sup>а,б</sup> Сафронова Т.В.,<sup>б</sup> Вересов А.Г.,<sup>а</sup> Третьяков Ю.Д.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, Факультет наук о материалах

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, Химический факультет  
e-mail: putl@inorg.chem.msu.ru

Характерной особенностью нового поколения кальцийфосфатных биоматериалов, используемых в костной пластике, является повышенная скорость резорбции (растворения материала в организме и замена его вновь образованной костной тканью). Керамика на основе синтетического гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) - широко распространенный материал вследствие химического и фазового подобия неорганической составляющей кости, обладает недостаточной скоростью биорезорбции и слабо способствует росту новой ткани (остеоиндукции), а также обладает низкой трещиностойкостью и малой усталостной прочностью в физиологических условиях.

В настоящей работе рассмотрены следующие аспекты стратегии повышения резорбции (растворимости) материалов на основе фосфатов кальция: 1) контроль морфологии (нано)кристаллов ГА; 2) снижение энергии кристаллической решетки ГА за счет его химического модифицирования (изоморфного замещения) на примере кремний- и карбонатзамещенных апатитов; 3) переход к кальцийфосфатным фазам с иной, чем у ГА, кристаллической структурой, на примере пирофосфатата кальция ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) и ортофосфатов типа ренанита ( $\text{NaCaPO}_4$ ); 4) оптимизация микроструктуры материала (пористости и размера кристаллитов) на примере перехода от керамической технологии изготовления к низкотемпературной технологии реакционно-связанных композитов. Отдельно освещены вопросы имитирования процессов резорбции материалов *in vitro* их растворением в модельных средах различной кислотности и различного ионного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 09-03-01078-а, 10-03-00866-а, 11-03-90463-Укр\_ф\_а; ФЦП Минобрнауки РФ - госконтракты П-403 и №14.740.11.0277

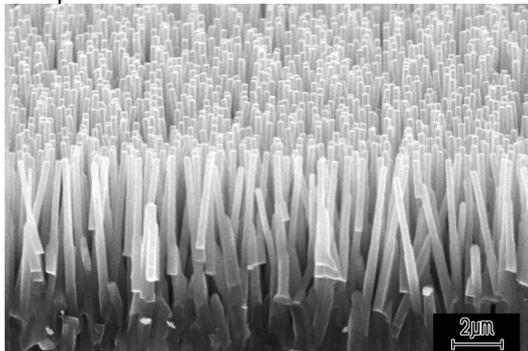
## ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА УПОРЯДОЧЕННЫХ МАССИВОВ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА

**Редькин А.Н., Грузинцев А.Н., Маковой З.И., Якимов Е.Е.**

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН*

*142432 Московская обл., г. Черноголовка, ул. Институтская, д. 6,  
e-mail: arcadii@iptm.ru*

Оксид цинка – широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ. Благодаря большой энергии связи свободных экситонов (60 МэВ), он является перспективным материалом для коротковолновой оптоэлектроники. Особый интерес представляют монокристаллические наностержни диаметром 100 – 200 нм и длиной несколько микрометров.



Перспективным способом получения массивов нанокристаллов ZnO на подложке является газофазный синтез из элементов. Разработана методика, позволяющая получать одномерные наноструктуры оксида цинка без использования катализатора и буферного слоя ZnO.<sup>1</sup> Показано, что массивы высококачественных наностержней ZnO, направленных преимущественно перпендикулярно поверхности подложки, могут быть выращены как на монокристаллических подложках различной ориентации, так и на аморфных материалах, таких как стекло.

Согласно данным фото- и катодолюминесценции, рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии, синтезированные наностержни ZnO, являются высокочистыми монокристаллами с совершенной структурой и хорошей стехиометрией. На примере конкретных устройств показана возможность использования индивидуальных наностержней оксида цинка в УФ и газовых сенсорах, а также в УФ лазерах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Редькин А.Н., Маковой З.И., Грузинцев А.Н., Якимов Е.Е., Кононенко О.В., Фирсов А.А. *Неорган. материалы*, 2009, **45**, 1330.

## **СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ, ОКСИДОВ И СУЛЬФИДОВ**

**Ремпель А.А.**

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Первомайская 91,  
620990 Екатеринбург, rempel@ihim.uran.ru*

В докладе будет дан обзор по методам синтеза широкого класса функциональных наноматериалов на основе карбидов и оксидов переходных металлов и сульфидов тяжелых металлов. Будет освещена проблема влияния метода синтеза на атомную структуру наноматериалов и их функциональных свойств. Особое внимание будет уделено нестехиометрии карбидных, оксидных и сульфидных наноматериалов, которая существенно влияет как на их структуру, так и на свойства.

## ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГАЗОВОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

**Румянцева М.Н., Кривецкий В.В., Гаськов А.М.**

*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3  
e-mail: roum@inorg.chem.msu.ru*

Широкий спектр собственных адсорбционных центров полупроводниковых оксидов является основной причиной низкой селективности сенсорных материалов. Одним из путей улучшения селективности является химическая модификация поверхности путем введения каталитических добавок. Такие материалы представляют собой системы с сопряженной электронной структурой, в которой модификатор должен обеспечивать специфичность реакционной способности поверхности материала (функция рецептора), а полупроводниковая матрица отвечает за преобразование полученной «химической» информации в электрический сигнал (функция преобразователя). Сдерживающим фактором в развитии метода химического модифицирования является отсутствие формализованных теоретических основ, позволяющих производить выбор эффективных модификаторов. Причиной этому, отчасти, является доминирование подхода к изучению сенсорных материалов с позиций физики твердого тела. В то же время перенос электронной плотности между полупроводником и детектируемым компонентом, являющийся необходимым условием возникновения сенсорного отклика, представляет собой не что иное, как процесс химического взаимодействия. По этой причине выбор модификаторов чувствительного материала должен основываться на фундаментальных представлениях о его адсорбционной и реакционной активности во взаимодействии с различными типами газовых молекул.

Настоящая работа посвящена созданию материалов на основе нанокристаллического  $\text{SnO}_2$  с высокой специфичностью взаимодействия с различными газами. Обнаруженные корреляции между каталитической активностью модификаторов и сенсорными свойствами нанокомпозитов по отношению к газам различной химической природы  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , позволили выявить основные физико-химические подходы, определяющие стратегию направленного синтеза нанокристаллических материалов для селективных химических газовых сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российско-европейского консорциума, созданного для выполнения координированного проекта 7-й Рамочной программы ЕС (FP7) и Роснауки № СРFP 247768 S3/02.527.11.2008.

## РАДИОЛИЗ НИТРОЭФИРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДИСПЕРСНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

**Садовничий Д.Н., Милёхин Ю.М., Коптелов А.А., Матвеев А.А.,  
Кузьмичёв А.К., Бутенко Е.А.**

*ФГУП "Федеральный центр двойных технологий "Союз"  
140090 г. Дзержинский Московской области, ул. академика Жукова 42  
e-mail: fcdt@monnet.ru*

Перспективным направлением повышения энергетических характеристик порохов и снижения экологического вреда от их применения является разработка рецептур, в которых используются способные к самостоятельному горению полимерные связующие с частичной или полной заменой перхлората аммония (AP) на циклотетраметилентетранитрамин (НМХ).<sup>1</sup> Известно, что введение дисперсных наполнителей является эффективным способом модификации полимерных композиций, однако химическая природа дисперсного наполнителя сказывается на превращениях, вызванных действием ионизирующего излучения.

Целью настоящей работы было изучение радиолиза энергетических композиций, состоящих из полиэфируретана с двойными углерод-углеродными связями и энергоёмкой смеси нитроэфиров – динитрата диэтиленгликоля и динитрата триэтиленгликоля.<sup>2-3</sup> Энергетические композиции наполняли: аэросилом марки А-380 с массовым содержанием 6.8 % либо НМХ (70 % масс.), либо его смесь с AP при общем массовом содержании наполнителей 70 %. В качестве источника излучения использовали изотоп <sup>60</sup>Co, мощность дозы 0.4 Гр/с. Исследования проведены с использованием газовой хроматографии, манометрии и ЭПР-спектроскопии. Установлено, что с увеличением поглощенной дозы в исследованных системах наблюдается практически линейное возрастание концентрации H<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>, а кривые накопления N<sub>2</sub>O и NO, обусловленные разложением нитроэфиров, характеризуются автоускорением. Кроме того, при поглощенных дозах более 25 кГр отмечено образование N<sub>2</sub>. Показано, что такие наполнители как AP и аэросил способствуют разложению нитроэфиров в составе полимерной композиции, а НМХ выступает как инертный наполнитель. Осуждаются возможные механизмы влияния дисперсных наполнителей на радиолиз энергетических композиций.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Милёхин Ю.М., Ларионов Б.И. и др. Известия Российской академии ракетных и артиллерийских наук, 2004, 82.
2. Милёхин Ю.М., Садовничий Д.Н. и др. Физика горения и взрыва, 2008, 44, 66.
3. 0 и др. Химия высоких энергий, 2008, 42, 22.

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

**Сайкова С.В.<sup>а</sup>, Воробьев С.А.<sup>а</sup>, Михлин Ю.Л.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: ssai@mail.ru*

<sup>б</sup>*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской Академии наук, 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, д.42*

Наночастицы меди и ее соединений представляют значительный интерес как катализаторы разнообразных промышленных процессов, материалы для создания интегральных микросхем в электронике, химически модифицированных сенсоров для определения аминокислот, для производства медицинского оборудования, а также в процессах преобразования солнечной энергии.

Наиболее перспективным методом получения наночастиц меди является химическая реакция в водных растворах, которая не требует сложного технического оформления и позволяет контролировать размер, состав и морфологию получаемых частиц. Однако присутствие даже небольших примесей кислорода в исходном растворе вызывает окисление или даже растворение получаемых частиц, поэтому надежный метод получения металлических наночастиц меди в водных растворах остается нерешенной задачей.

В данной работе подобраны условия получения стабильных гидрозолей, содержащих наночастицы меди и её оксидов, путем восстановления различными восстановителями (гидратом гидразина, боргидридом натрия, аскорбиновой кислотой) в присутствии различных комплексантов (аммиак, цитрат и тартрат натрия, глицин) и стабилизаторов (гипофосфит натрия, йодат калия, ПАВ и т.д.) при заданных значениях pH, температуры, способа нагревания (СВЧ, водяная баня), концентрациях исходных растворов.

Полученные гидрозоли были изучены методами УФ-визуальной спектроскопии, РФЭС, РФА, ПЭМ и АСМ, а также рентгеновской абсорбционной спектроскопии (Cu L-edge TEY XANES и EXAFS K-edge «на просвет»). Исследование показало, что полученные частицы содержат металлическое ядро  $\text{Cu}^0$ , покрытое слоями нестехиометрического субоксида меди  $\text{Cu}_{2-x}\text{O}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а также тонкой пленкой оксигидроксида меди (II), причем детали структуры продукта зависят от условий получения наночастиц.

## СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ И КАРБИДОВ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Севастьянов В.Г.**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991,  
ГСП-1 Москва В-71, Ленинский проспект., 31, v\_sevastyanov@mail.ru*

В сообщении обоснована необходимость реализации синтеза наноматериалов по всей цепочке: стартовые реагенты, прекурсоры, материал, изделие.

Основная цель работы – обобщение новых результатов наших работ по синтезу тугоплавких нанокристаллических оксидов и карбидов металлов для функциональных (хемосенсорика) и конструкционных (высокотемпературные керамоматричные композиты, антиокислительные покрытия) материалов: газофазные методы, золь-гель процесс, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, гидротермальный метод, гибридные техники.

Синтезированы и охарактеризованы новые летучие координационные соединения олова с краун-эфирами и ацетилацетоном, которые апробированы для синтеза наноструктурированных покрытий диоксида олова для хемосенсорики различной морфологии методом CVD. Исходя из синтезированных «равнолетучих» координационных соединений бария и свинца, получены покрытия метаплюмбата бария.

Методом золь-гель синтезированы тугоплавкие мезопористые оксиды циркония-гафния, стабилизированный иттрием, и иттрийалюминиевый гранат. Путём цитратного синтеза получены цирконаты и гафнаты РЗЭ со структурой пирохлора,  $Al_5Y_3O_{12}$ . С использованием гибридного метода, объединяющего стадию золь-гель получения высокодисперсной стартовой смеси «оксид металла – углерод» и карботермическое восстановление в вакууме, синтезированы наноразмерные сверхтугоплавкие карбиды TaC, TiC, ZrC, HfC и смешанные карбиды состава  $Ta_4HfC_5$  и  $Ta_4ZrC_5$ .

Синтезированы нановолокна карбида кремния путем взаимодействия кремния с монооксидом углерода. Изучены процессы испарения и определены значения давления насыщенного пара кремния над его расплавом в интервале температур 1739-2326 К.

Вещества и материалы охарактеризованы методами лазерной масс-спектрометрии, РФА и РСА, СЭМ, ПЭМ, с помощью оригинального исследовательского комплекса для *in situ* изучения свойств веществ и материалов, представляющий собой интеграцию сканирующего зондового микроскопа и пьезокартвых микровесов.

## ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР В ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ – НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

Семенов С.Л.

*Научный центр волоконной оптики Российской Академии Наук  
119333 Москва, ул. Вавилова, 38, e-mail: sls@fo.gpi.ru*

Волоконная оптика переживает в настоящее время бурный рост, но обычные волоконные световоды уже не удовлетворяют все новым потребностям. Поэтому большинство современных разработок основаны на совершенно новом поколении волоконных световодов, для которых используются следующие названия: микро- и наноструктурированные световоды, фотоннокристаллические световоды, волоконные световоды с запрещенной зоной<sup>1-4</sup>.

Для таких структур главным отличием от стандартных световодов является наличие периодических изменений показателя преломления в поперечном направлении. Характерные размеры данных изменений составляют величину от нескольких десятков нанометров до десятков микрон. Такими изменениями могут быть воздушные отверстия или области стекла другого состава.

Двухмерность световодных структур, а также уникальные свойства стекла, позволяющие перетягивать стеклянный стержень в меньший размер при сохранении его поперечной структуры, дают возможность сначала изготовить так называемую преформу со структурами миллиметрового размера, а затем, за одну или несколько перетяжек трансформировать ее в тонкое волокно (диаметром десятки или сотни микрон), содержащее микро- и наноструктуры. При этом стоит подчеркнуть, что в длину такая структура при неизменных параметрах может достигать нескольких километров.

В докладе будет сделан обзор работ, проводимых в НЦВО РАН в области микро- и наноструктурированных световодов, а также будут приведены примеры конкретного использования таких световодов в оптических приборах и системах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Semjonov S.L. et al, *Proceedings SPIE*, **7580**, 2010, paper 7580-18.
2. Денисов А.Н. и др., заявка на патент № 2010140468 от 04.10.2010г.
3. Yury P. Yatsenko et al, *Opt. Lett.*, **34**, 2009, 2581
4. Egorova, O N. et al, *Optics Express*, **16**, 2008, 11735.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ КЛЕТОЧНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ГКР

Семенова А.А.<sup>1</sup>, Гудилин Е.А.<sup>1,2</sup>, Семенов А.П.<sup>3</sup>, Третьяков Ю.Д.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах, Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия, [semenova@fmlab.ru](mailto:semenova@fmlab.ru)

<sup>2</sup>Химический факультет, Московский государственный университет им.  
М.В.Ломоносова, Москва, Россия, [Goodilin@gmail.com](mailto:Goodilin@gmail.com)

<sup>3</sup>Отдел физических проблем при Президиуме Бурятского научного центра СО  
РАН, Улан-Удэ, Россия

Метод поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния (surface enhanced Raman spectroscopy, SERS) обладает высокой чувствительностью и позволяет получать информацию о структуре молекул, в том числе в составе живых систем *in vivo* [1]. Для дальнейшего развития метода актуальной задачей является создание наноструктурированных подложек, содержащих наночастицы благородных металлов, которые, обладая плазмонным резонансом, позволяют усиливать сигнал комбинационного рассеяния от определенных биомолекул, входящих в состав клеточных структур.

В настоящей работе обсуждается создание наноструктурированных подложек, содержащих наночастицы серебра, для анализа биологических объектов методом гигантского комбинационного рассеяния. Нанесение кластеров серебра на подложки обычно проводится методом ионного распыления или химическими методами [2-4]. Распыление мишеней серебра пучком ускоренных ионов аргона проводили в ионно-лучевой электровакуумной установке (предельное давление  $10^{-2}$  Па, ускоряющее напряжение 8 кВ, ток ионного пучка 1 мА). При этом варьировали время напыления (1, 3, 5, 10 мин) и ориентацию подложки относительно мишени ( $45^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $0^\circ$ ). При использовании химических методов применялись различные температурно – временные режимы восстановления солей серебра, а также иммобилизация предварительно полученных наночастиц серебра из гидрозолей на микрочастицы – носители. В спектрах поглощения наноструктурированных подложек наблюдалось наличие плазмонного пика в области 450–500 нм, получены аналитические ГКР – сигналы при трансмембранной диагностике интактных эритроцитов. Подложки подобного типа в перспективе могут служить элементами так называемых lab-on-chip, которые позволят проводить исследование живых клеток, в связи с чем могут найти применение для диагностики заболеваний в медицине или для проведения экспертизы в криминалистике.

## ЛИТЕРАТУРА

1. N.A. Brazhe, S. Abdali, A.R. Brazhe, O.G. Luneva, N.Y. Bryzgalova, E.Y. Parshina, O.V. Sosnovtseva, G.V. Maksimov, *Biophysical Journal*, **97**, No. 12: 3206 (2009).
2. Семенов А.П., Семенова И.А., *Приборы и техника эксперимента*, **3**: 139 (2010).
3. Semenova A.A., Goodilin E.A., Brazhe N.A., E.A.Eremina, G.V.Maksimov, Y.D.Tretyakov. *Mendeleev Communications*, 2011, V. 21, 77–79
4. Семенова А.А., Гудилин Е.А., И.А.Семенова, А.П.Семенов, В.К.Иванов, Ю.Д.Третьяков. Доклады Академии Наук, 2011. Т. 438. № 4.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 10-03-00976-а, 11-03-00761-а.

## ЗАДАЧИ МОЛЕКУЛЯРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ АМФИФИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Смирнова Н.А., Викторов А.И., Сафонова Е.А.**

*Химический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетский просп., 26, 198504, С.-Петербург, Россия  
e-mail: smirnova@nonel.pu.ru*

Для понимания закономерностей самоорганизации в растворах амфифильных веществ и эффективного поиска наноструктурных «мягких» материалов с требуемыми функциями необходимо объединение экспериментальных исследований и молекулярно-термодинамического моделирования. Основной задачей моделирования является установление связи между молекулярными характеристиками компонентов, параметрами образующихся надмолекулярных структур и макросвойствами системы. В докладе рассматриваются растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), ионных жидкостей (ИЖ) алкилимидазолиевого ряда и их смесей с ПАВ, ионных блоксополимеров.

Обсуждается влияние кислотности на критическую концентрацию мицеллообразования и размер агрегатов для водных смесей полуполярного ПАВ с анионным.<sup>1</sup> Оценивается влияние ИЖ на мицеллообразование в смесях с ПАВ. Предсказания квазихимической модели агрегации согласуются с экспериментом и молекулярно-динамическими расчетами.<sup>2</sup> Модельный прогноз интересен для оценки эффективности ИЖ и их смесей с ПАВ при получении твердых пористых материалов и дисперсий углеродных нанотрубок. Эффективность ИЖ обусловлена плоской структурой имидазолиевого кольца, его поляризуемостью, способностью к образованию водородных связей.

На основе теории самосогласованного поля получены выражения для констант упругости блоксополимерной мембраны, содержащей цепи слабого полиэлектролита. Оценено влияние кислотности и солевого фона; предсказаны устойчивые морфологии блоксополимерных агрегатов.<sup>3</sup> Подобные оценки для слабых полиэлектролитов ранее не проводились; для биологических объектов они представляют особый интерес.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сафонова Е.А., Алексеева М.В., Смирнова Н.А. *Коллоидный журнал*, 2009, **71**, 704.
2. Smirnova N.A., Vanin A.A., Safonova E.A. et al. *J. Coll. Interf. Sci.*, 2009, **336**, 793.
3. Victorov A.I., Plotnikov N., Po Da Hong J. *Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 8846.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 09-03-00746-а, 10-03-00419-а, 11-03-01106-а) и СПбГУ, грант 12.37.127.2011.

## АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ ИЗ ГРАФЕНОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МЕМБРАН, И ТЕМПЕРАТУРА ЕГО ДЕСОРБЦИИ

**Солдатов А.П., Паренаго О.П., Цодиков М.В.**

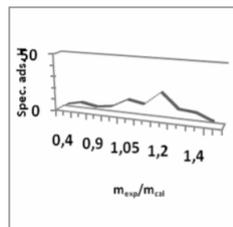
Учреждение Российской Академии Наук Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева, 119991, Москва, Ленинский проспект 29,  
e-mail: Soldatov@ips.ac.ru

В настоящее время весьма значительное внимание уделяется синтезу и изучению объектов, состоящих из наноразмерных частиц. Особое место среди этих работ занимают исследования наноструктур углеродного состава (нанокристаллиты, нанотрубки, нановолокна, графены и т. д.), обладающих уникальными поверхностно-адсорбционными и электронно-эмиссионными свойствами.

Предложена методика синтеза новых углеродных наноструктур: ориентированные углеродные нанотрубки, стенки которых сформированы из графенов (ОУНТГ). Для их получения проводили последовательное нанесение графеновых монослоев на поровую поверхность ультрафильтрационных неорганических мембран с  $D_{cp}=50$  и  $90$  нм. Проведено исследование закономерностей адсорбции, хранения и десорбции водорода в ОУНТГ. Показано, что количество поглощенного водорода достигает 14,0% от массы ОУНТГ. С использованием термогравиметрического анализа (ТГА), совмещенного с масс-спектрометрическим анализом, впервые идентифицирована адсорбция водорода в ОУНТГ и найдено, что его десорбция, при атмосферном давлении, протекает при температуре  $\sim 175^{\circ}\text{C}$ .

На рис. приведена зависимость удельной адсорбции водорода (мг/монослой ОУНТГ) от соотношения массы углерода, нанесенной при формировании ОУНТГ, к массе, вычисленной по формуле, разработанной одним из авторов. Полученная кривая имеет максимум при соотношении  $m_n/m_p = 1,2$ . Вероятно, в этом случае мы имеем наиболее совершенную структуру ОУНТГ с минимумом дефектов. Таким образом, соотношение  $m_n/m_p=1,2$  (обозначим его  $\Psi$ ), можно рассматривать как численный фактор характеризующий способность ОУНТГ адсорбировать и сохранять водород, если выполняется соотношение  $0,4-0,6 < \Psi < 1,5-1,7$ .

Обнаружен новый эффект водородного изменения производительности (ВИП), заключающийся в том, что адсорбированный водород оказывает влияние на транспортные свойства мембран, уменьшая их производительность по жидкостям в 4-26 раз.



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ПРОЦЕССЫ ИСПАРЕНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Столярова В.Л.

*Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26; stvl08@inbox.ru*

Изучение поведения трехкомпонентных боросиликатных расплавов при высоких температурах имеет большое значение как для развития современной науки о материалах, так и для разработки новых технологий таких, как захоронение радиоактивных отходов, получение металлов из шлаков в металлургии, для синтеза специальных стекол

- с низкой температурой плавления,
- с высоким коэффициентом преломления,
- с высоким коэффициентом рассеяния,
- с высокой рентгенопрозрачностью и
- с эффективным поглощением медленных нейтронов.

В работе обсуждается информация о процессах испарения и термодинамических свойствах трехкомпонентных боросиликатных систем, содержащих  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{GeO}_2$ , полученная методом высокотемпературной масс-спектрометрии в температурном интервале 1100-2000 К. В паре над изученными трехкомпонентными боросиликатными системами были найдены различные молекулярные формы такие, как ассоциаты, продукты диссоциации и полимеризации. Показано, что состав пара над указанными системами находится в соответствии с составом газовой фазы, найденным над соответствующими бинарными системами. Проиллюстрированы закономерности испарения изученных бинарных и тройных систем в соответствии с положением оксида-модификатора в Периодической системе Д.И. Менделеева и обсуждаются с точки зрения кислотно-основной концепции.

Результаты определения термодинамических функций в указанных трехкомпонентных боросиликатных системах рассмотрены, принимая во внимание основные требования к их достоверности. Наблюдается различная степень отклонений от идеальности значений термодинамических функций этих систем таких, как активности компонентов и энергии образования Гиббса.

Для моделирования термодинамических свойств трехкомпонентных боросиликатных расплавов была применена обобщенная решеточная теория ассоциированных растворов. На основе этой теории проиллюстрирована корреляция между найденными значениями термодинамических свойств в трехкомпонентных боросиликатных расплавах и числом связей различного типа, образующихся в них. С использованием этого подхода рассмотрены различные степени отклонения от идеальности в изученных трехкомпонентных боросиликатных расплавах.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в соответствии с проектом N 10-03-00705.

## НОВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ZnSe ДЛЯ ОНКОЛОГИИ

**Суханова Т.Е.,<sup>а</sup> Валуева С.В.,<sup>а</sup> Волков А.Я.,<sup>а</sup> Боровикова Л.Н.,<sup>а</sup>  
Вылегжанина М.Э.,<sup>а</sup> Гельфонд М.Л.,<sup>б</sup> Берштейн В.А.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31,  
e-mail: tat\_sukhanova@mail.ru

<sup>б</sup>ФГУ «НИИ онкологии им. Н.Н. Петрова» Росмедтехнологий,  
198758, Санкт-Петербург, пос. Песочный, Ленинградская 68

<sup>в</sup>Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им.  
Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая, 26

Одним из новых направлений в онкологии является применение наноматериалов для диагностики и лечения, в частности, в фотодинамической терапии (ФДТ). ФДТ - значительно более щадящий метод в клинической практике, чем хирургия или радиационная терапия, при котором лечебный эффект достигается благодаря способности фотосенсибилизатора (ФС) избирательно накапливаться в раковой опухоли. Однако, используемые в качестве ФС соединения имеют тенденцию агрегировать в тканях организма, нестабильны и токсичны, что ограничивает их применение в ФДТ.

С целью создания новых материалов для избирательной ФДТ, нами синтезированы и исследованы гибридные наносистемы на основе наночастиц селенида цинка (ZnSe), обладающего большой фоточувствительностью, физиологически активных полимеров и фотодитазина (ФД) – одного из эффективных отечественных препаратов в ФДТ. Установлено, что природа стабилизирующего полимера оказывает решающее влияние на структуру, морфологию, оптические и термические свойства наносистем ZnSe/полимер-ФД.<sup>2,3</sup> Определены соотношения между компонентами, при которых формируются наноструктуры сферической формы размерами 10 - 100 нм, что обеспечивает их сравнительно низкую токсичность и делает их перспективными для онкологии.<sup>3</sup>

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гельфонд М.Л. *Практическая онкология*, 2007, **8**, № 4, 204.
2. Суханова Т.Е., Вылегжанина М.Э., Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Волков А.Я., Матвеева Н.А., Гельфонд М.Л. *IX Междунар. конф. "Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии"*, 2010, Минск, 35.
3. Суханова Т.Е., Валуева С.В., Волков А.Я., Боровикова Л.Н., Гельфонд М.Л., Берштейн В.А. *I Междунар. научно-практ. конф. «Высокие технологии*.
4. *Фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине*, 2010, Санкт-Петербург, **4**, 174.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 10-03-01075.

## НАНОТЕХНОЛОГИИ В РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И РАДИОЭКОЛОГИИ

Тананаев И.Г.

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-кт, д. 31, корп. 4, geokhi@mail.ru*

Современные подходы к устойчивому развитию атомной энергетики, развитию и совершенствованию ядерного топливного цикла в России напрямую связаны с развитием наноиндустрии. В представленном докладе будут представлены основные научные достижения в области производства ядерных топливных композиций, поиска новых и оптимизации действующих технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), решений проблем обращения с радиоактивными отходами различного уровня активности, развития радиоэкологии. В докладе будут приведены методы получения модифицированных топливных композиций оксидного ядерного топлива. Будут представлены также результаты по синтезу и использованию гетерогенных катализаторов на основе наночастицы благородных металлов, нанесенных на поверхность носителя для усовершенствования процессов переработки ОЯТ. В сообщении будут предложены современные технологии водного низкокислотного и флюидного (в среде жидкого  $\text{CO}_2$ ) растворения диоксидов урана и плутония, ведущие к существенному снижению объемов радиоактивных отходов (РАО). В области обращения с водными и органическими жидкими отходами, а также с газообразными РАО, в качестве коллекторов будут предложены углеродные материалы (активированные и модифицированные угли, нанотрубки), а также сорбенты для фиксации различных форм радиоактивного йода на основе нанометровых частиц Ag. Будут приведены основные результаты по производству указанных выше углеродных материалов, в том числе развитие метода электронно-лучевой конверсии лигноцеллюлозных материалов для получения нанопористых углей, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Будут также представлены данные по переработке щелочных радиоактивных пульп, методов усовершенствования различных твердых матрицы (цементные компаунды, стеклокомпозиты, керамические материалы) методом введения нанодобавок для иммобилизации высокоактивных отходов. В завершении доклада будут приведены данные по разработке методов концентрирования, разделения и определения радионуклидов в объектах окружающей среды с применением наноструктурированных высокоэффективных реагентов – экстрагентов и сорбентов. На основании представленной информации будут сформулированы основные выводы, говорящие о высокой целесообразности и развития исследований в области наноиндустрий в радиохимической технологии и радиоэкологии.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ  
МОРОЗОСТОЙКИХ НАНО- И МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
ОЛИГОДИИЗОЦИАНАТОВ И ИХ СМЕСЕЙ**

**Терешатов В.В., Макарова М.А., Слободинюк А.И., Сеничев В.Ю.,  
Волкова Е.Р., Внутских Ж.А., Якушев Р.М.**

*Учреждение российской академии наук Институт технической химии Уральского  
отделения РАН, 614013, Пермь, ул. Академика Королева, 3  
e-mail: tvvz@mail.ru*

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является создание полимерных композитов, работоспособных в естественных климатических условиях в диапазоне от минус 60 до 50°C, а также в условиях Арктики. Важное значение при этом имеет стабильность физико-механических свойств материала в области отрицательных температур. Особенно это относится к величине модуля Юнга (секущий модуль эластомера при деформации 100%).

С использованием новых представлений о пластификации блоксополимеров со специфическим взаимодействием, учитывающих разное влияние пластификаторов на растворимость жестких блоков в гибкой фазе полимера, построены высокотехнологичные морозостойкие композиты, содержащие до 30% функционального наполнителя – шунгита.

Установлена взаимосвязь между структурой и температурой стеклования полиуретановых блоксополимеров и получены сегментированные полиуретанмочевины с температурой стеклования до минус 85°C на основе смесей олигодиизоцианатов, содержащие пластификатор – «осадитель» жестких блоков ди-(2-этилгексил)себацинат. Обнаружено сильное стабилизирующее влияние пластификатора на упругие свойства эластомеров блочного строения.

Показано, что температурная зависимость модуля Юнга данных материалов в основном определяется двумя факторами: межцепным взаимодействием в гибкой фазе и микрофазовым разделением в гибкой и жесткой фазе с образованием нанодисперсных доменов жестких блоков. Получены материалы со смешанными полярными и неполярными гибкими блоками с температурным коэффициентом модуля Юнга не более 4 в интервале от минус 50 до 60°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и администрации Пермского края (проекты 09-03-000147, 10-03-00009), программы ОХНМ РАН (проект «Молекулярный дизайн наноструктурированных полимерных систем с гибридной дисперсной фазой на основе олигомеров и их смесей»).

## НАНОМАТЕРИАЛЫ, СИНТЕЗИРУЕМЫЕ ПО СХЕМЕ “СЛОЙ-ЗА-СЛОЕМ”. ОБЛАСТИ ВОЗМОЖНОГО ПРИМЕНЕНИЯ НА ПРАКТИКЕ

**Толстой В.П., Гулина Л.Б.**

*Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, 198504, Санкт-Петербург, Ст. Петергоф, Университетский проспект 26, e-mail: vptol@yandex.ru*

Методический подход при синтезе наноматериалов, основанный на их послойной “химической сборке” [1-4], в последнее время, как известно, привлекает все большее внимание. По нашим данным, в этой области в 2010 году было опубликовано более 500. статей. Преимуществами такого подхода, в основном, являются прецизионное задание толщин синтезируемых слоев и направленное варьирование их составов, благодаря чему появляются возможности создания новых “искусственно” построенных мультинанослоев.

В докладе дается краткий обзор работ, посвященных послойному синтезу наноматериалов на основе неорганических, органических и гибридных неорганических и органических веществ.

На основе анализа экспериментальных данных показано, что существующие методические приемы могут быть разделены на несколько групп в зависимости от природы исходных реагентов, используемых при синтезе, например, реакции в которых используются ионы (катионы или анионы) и коллоидные частицы, молекулы и коллоидные частицы и только коллоидные частицы (рис. 1).

Изложены оригинальные экспериментальные результаты по синтезу нанослоев с использованием в качестве реагентов растворов пероксидных соединений, катион-содержащих солей металлов и анион-содержащих газообразных соединений, окислительно-восстановительных реакций в слое адсорбированных ионов, реакций гидролиза фторидных и оксалатных комплексов металлов и т.д.

Рассмотрены примеры применения данных методов для синтеза наноматериалов, имеющих практически важное значение, в частности, в составе фото-, электрохромных и магнитных материалов, электрохимических сенсоров, светодиодов, опто-электронных устройств, биоматериалов и полимерных мембран, фотонных кристаллов и т.д.

Среди них выделены наноматериалы, которые другими методами препаративной химии получены быть не могут.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 09-03-00892-а.

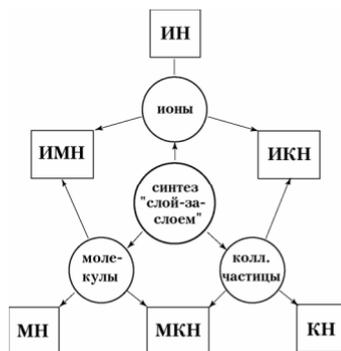


Рис. 1. Классификация методов синтеза нанослоев по схеме “слой-за-слоем”. МН - молекулярное наслаивание, ИН - ионное, КН - коллоидное, ИМН - ионно-молекулярное, МКН - молекулярно-коллоидное и ИКН - ионно-коллоидное наслаивание.

**НОВЫЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ,  
КАПСУЛИРОВАННЫЕ С ПОМОЩЬЮ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО  
ТИКСОТРОПНОГО ГИДРОГЕЛЯ С ФРАКТАЛЬНОЙ  
СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ЦИСТЕИНА, ИОНОВ И  
НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА**

**Федоров Б.С.<sup>а</sup>, Пахомов П.М.<sup>б</sup>, Фадеев М.А.<sup>а</sup>, Коновалова<sup>а</sup> Н.П.,  
Кулагин Б.П., Хижняк С.Д.<sup>б</sup>, Овчинников М.М.<sup>в</sup>**

*а) Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка  
Московской обл. проспект Семенова д.1. Mail: boris-45@inbox.ru*

*б) Тверской государственный университет*

*в) Тверская государственная медицинская академия*

На протяжении ряда лет в лаборатории биологически активных веществ ИПХФ РАН ведутся работы по синтезу новых антиметастатических и противоопухолевых средств на основе биогенных соединений, в том числе соединений, содержащих группировки, способные генерировать при биотрансформации монооксид азота. В эксперименте на животных в лаборатории экспериментальной химиотерапии опухолей ИПХФ РАН были проверены на антиметастатическую активность ряд соединений-доноров NO из класса нитро- и динитросоединений, нитратов спиртов и оксиамидов дикарбоновых кислот. Эти соединения в комбинированной цитостатической терапии в сочетании с малыми дозами цитостатиков (цисплатином или циклофосфаном) позволяют полностью ингибировать процесс метастазирования при экспериментальной карциноме легких Льюис и меланоме В-16, а также обеспечить выживание 100% животных при лейкемии Р-388.

В продолжение этих работ синтезировано гибридное вещество на основе глицина, которое позволяет уменьшить рост карциномы 755 и карциномы легких Льюис на 54-68 %. По результатам биологических экспериментов, мы сделали предположение, что в двух последних случаях неполное торможение роста опухоли связано с тем, что биологически активное вещество недостаточно липофильно, не обладает необходимой мембранотропностью и поэтому не попадает в митохондрии, а значит, не проявляет своего эффекта в полную силу. Решение этой задачи мы непосредственно связали с возможностями нанотехнологии создавать мембранотропные капсулы для физиологически активных соединений с целью их доставки к клеткам мишеням. Для создания такого капсулированного вещества нами был использован разработанный в Тверском государственном университете супрамолекулярный гидрогель с фрактальной структурой на основе цистеина,

ионов и наночастиц серебра. При этом концентрация растворенных веществ в воде составляет 0,01 %. Использование этого гидрогеля в качестве матрицы для введения в нее гибридного соединения на основе глицина, дало нам возможность успешно справиться с возникшей задачей и использовать это капсулированное средство для лечения плоскоклеточного рака ушной раковины на биообъекте. В сочетании с лучевой терапией использование этого капсулированного вещества позволило полностью излечиться от плоскоклеточного рака ушной раковины. Такой подход предположительно позволяет использовать данную разработку и для лечения безопасным способом: рака шеи, области гортани, а также кожных покровов на теле человека и животных при меланомах. С другой стороны, подобный способ лечения позволяет визуально наблюдать за динамикой процесса как человека, так и животных.

## НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ ТОПЛИВНЫХ ФРАКЦИЙ

**Федушак Т.А.,<sup>а</sup> Петренко Т.В.,<sup>а</sup> Канашевич Д.А.,<sup>а</sup>  
Восмериков А.В.,<sup>а</sup> Уймин М.А.,<sup>б</sup> Ермаков А.Е.,<sup>б</sup> Щеголева Н.Н.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти СОРАН,  
634021, г. Томск, проспект Академический, 4, e-mail: zhmf@ipc.tsc.ru

<sup>б</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физики металлов  
УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской 18 ГСП-170

Получение нефтяных топлив с ультранизким содержанием серы является одной из наиболее актуальных задач нефтепереработки. Развитие современных российских катализаторов гидроочистки топливных фракций преимущественным образом сориентировано на совершенствование традиционной каталитической системы с нанесенным активным компонентом, которую получают методом пропитки пористого носителя растворами солей или хелатных соединений металлов, но возможности которой ограничены для получения ультрамалосернистых топливных фракций.

В данной работе впервые твердофазным способом в одну стадию получены нанопорошковые катализаторы (НПК) гидроочистки (массивные и с носителем, 5-10 % вес.) дизельной фракции (ДФ) на основе электровзрывных и газофазных нанопорошков (НП) Mo, W/Ni, Co; Ni(C); AlOOH (5-100 нм), а также компактных дисульфидов Mo и W, подвергшихся механохимической активации. Композиты представляют собой нанокристаллиты сульфидов Mo, W с промотирующими добавками (НП Ni, Co), обладающие способностью понижать содержание S в гидрогенизатах до уровня стандарта Евро-5 (10 ppm). Обнаружена возможность прямого сульфидирования НП Mo, W/Ni, Co в реакторе установки минуя стадию предварительного окисления прекурсоров активного компонента. Найдено, что газофазный НП Ni в пироуглеродной оболочке обладает собственной гидрирующей способностью и понижает содержание ароматических полициклических соединений в ДФ на 5-11%. Константа скорости ( $k_1$ ) для модельной реакции гидродесульфирования дибензтиофена (ДБТ) в присутствии НПК составляет  $146,9 \text{ ч}^{-1}$ , что в 2.5 раза превышает  $k_2$  для нанесенного катализатора и идентична лучшим промышленным катализаторам. В соответствии с хроматомасс-спектрометрическим исследованием состава продуктов модельной реакции, маршрут процесса гидродесульфирования реализуется преимущественно через гидрирование дибензтиофена с последующим образованием тетрагидродибензтиофена и циклогексилбензола. Предложенный способ получения катализаторов оригинален, прост, экологичен и может рассматриваться как новый подход к созданию катализаторов гидроочистки ДФ с использованием нанотехнологий.

## ОБРАЗОВАНИЕ $H_2$ И НАНОЧАСТИЦ $M_xO_y$ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ ПАРОМ И ФЛЮИДОМ ВОДЫ

**Федяева О.Н., Востриков А.А., Шишкин А.В., Сокол М.Я.**

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск  
630090, просп. Академика Лаврентьева, 1, fedyaeva@ipr.nsc.ru*

Представлены результаты исследования образования  $H_2$  и наночастиц  $M_xO_y$  при окислении алюминия, цинка, циркония и вольфрама паром и флюидом ( $T \geq 374^\circ\text{C}$ ,  $P \geq 22.1$  МПа) воды в режимах впрыска флюида и равномерного нагрева реактантов. Используя температурные и временные зависимости давления реактантов и уравнение состояния Редлиха-Квонга, описана кинетика окисления. С помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 исследована структура синтезированных наночастиц. Установлено, что заметное окисление  $\langle Al \rangle$ ,  $\langle Zn \rangle$ ,  $\langle W \rangle$  и  $\langle Zr \rangle$  начинается при 250, 335, 420 и  $500^\circ\text{C}$ , соответственно.

Образцы окисленного алюминия состоят из крупных частиц (300–500 nm) гексагонального  $Al_2O_3$ , а окисленного при равномерном увеличении температуры содержат также более мелкие частицы (20–70 nm) тетрагонального  $Al_2O_3$ <sup>1</sup>.

Окисление  $\langle Zn \rangle$  водяным паром приводит к образованию наностержней гексагонального  $ZnO$  диаметром 10-100 nm и длиной до 50  $\mu\text{m}$ , а водным флюидом – наночастиц размером 2-100 nm, в которых содержатся кластеры  $\langle Zn \rangle_n$  размером до 2 nm<sup>2</sup>.

При окислении  $\langle Zr \rangle$  водным флюидом формируются наночастицы моноклинного  $ZrO_2$  с размером 4-100 nm. С ростом температуры средний размер частиц уменьшается, а количество сросшихся частиц и дефектов кристаллической решетки увеличивается<sup>3</sup>.

Окисление  $\langle W \rangle$  водным флюидом приводит к образованию наностержней моноклинного  $WO_3$  диаметром 15 nm и длиной до 1  $\mu\text{m}$ <sup>4</sup>.

Общей особенностью наноструктурирования при окислении твердых металлов паром и флюидом воды является наличие индукционного периода, связанного с образованием достаточного количества зародышей новой фазы. Механизмы образования и роста наночастиц рассмотрены в докладе.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N. *J. Supercritical Fluids*, 2010, **55**, 307.
2. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V. et al. *J. Supercritical Fluids*, 2009, **48**, 161.
3. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В. и др. *Письма в ЖТФ*, 2010, **36**(17), 1.
4. Востриков А.А., Шишкин А.В., Федяева О.Н. и др. *Изв. РАН. Сер. хим.* 2010, 11, 2109.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №09-08-00206, №11-05-01071) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 1.8.

## ФИЗИКОХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАЗМЕННОЙ НАНОПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

**Цветков Ю.В., Самохин А.В.**

*Учреждение Российской академии наук Институт металлургии  
и материаловедения им. А.А. Байкова  
119991, Москва, Ленинский проспект, 49, tsvetkov@imet.ac.ru*

Обобщенные в докладе исследования являются развитием научной идеологии воздействия на вещество высококонцентрированных источников энергии, сформулированной выдающимся русским советским ученым академиком Н.Н. Рыкалиным. В руководимой им лаборатории впервые в СССР были созданы технологические плазмотроны и заложены основы плазменной металлургии, перспективность которой нашла подтверждение в ряде практически реализованных процессов в металлургии и обработке материалов.

Впоследствии применительно к струйно-плазменным процессам взаимодействия потоков термической плазмы с распределенным в ней дисперсным веществом удалось разработать методологию исследований и сформулировать основные принципы термодинамики, кинетики и механизма физико-химических процессов, определить условия оптимального конструктивно-технологического оформления процессов плазменного восстановления и синтеза для получения материалов с особыми свойствами.

Продемонстрирована возможность получения широкой номенклатуры нанопорошков элементов и соединений. Определен ряд перспективных направлений применения нанопорошков плазменного восстановления и синтеза, в том числе для производства наноструктурных твердых сплавов и режущего инструмента с повышенными эксплуатационными свойствами, создания эффективных покрытий, модифицирования литейных сплавов, интенсификации компактирования и консолидации материалов. При введении нанопорошков в расплавы металлов отмечено влияние наночастиц на процессы кристаллизации и рафинирования металла, что приводит к существенному повышению его эксплуатационных свойств.

Для отработки оптимального конструктивно-технологического оформления, развития процессов плазменного синтеза нанопорошков и выпуска опытных партий разработана и запатентована оригинальная многофункциональная плазменная установка, основные конструктивные элементы которой предусматривают возможность масштабирования.

Таким образом, можно констатировать создание физико-химических основ и принципов оптимального конструктивно-технологического оформления для обеспечения развития и реализации нового научно-технического направления - плазменной нанопорошковой металлургии.

## МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ. АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Чурбанов М.Ф.

*Институт химии высокочистых веществ РАН  
603950, ГСП-75, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49  
e-mail: churbanov@ihps.nnov.ru*

Функциональные материалы из высокочистых веществ создают для использования свойств, появляющихся у веществ после существенного снижения в них содержания единичных примесей или групп примесей. Химия высокочистых веществ – источник информации, необходимой при создании таких материалов. Это научные и методологические основы получения веществ с низким содержанием примесей и сведения о характере и масштабе влияния примесей на свойства вещества. Измеряемое значение свойства твердотельного вещества содержит вклады, определяемые макросоставом, структурой, типом и содержанием примесей, изотопным составом, дисперсностью, валентным состоянием атомов основы и примеси. Каждый из этих факторов действует совместно с другими и на их общем фоне. Влияние примесей характеризуется концентрационной областью примесной чувствительности, в которой имеется отчетливое управляющее действие примеси на функциональное свойство [1].

Актуальные направления исследований определяются задачами по созданию материалов, наиболее востребованных фундаментальной наукой, наукоемким производством и логикой развития химии высокочистых веществ как раздела фундаментального знания. Важнейшее из них – повышение степени чистоты большого числа простых веществ и соединений. Индивидуальных неорганических веществ более миллиона. Степень чистоты многих из них не полно охарактеризована и недостаточна для надежного установления значений примесно чувствительных свойств. Из 82 стабильных элементов земной коры небольшая часть (~5%) имеет содержание суммы примесей  $\sim 10^{-6}$  ат.%,  $10^{-4}$  ат.% ~ 15% элементов, около трети – не ниже  $10^{-3}$  ат.% [2]. Вещества с высоким ныне содержанием примесей могут быть носителями новых свойств, перспективных для создания новых функциональных материалов.

Актуальна разработка способов получения моноизотопных элементов с высокой химической и изотопной чистотой. Исследование свойств монокристаллов  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  с содержанием основного изотопа более 99,9 ат.%, полученных гидридным методом, убедительно подтверждает тезис о том, что моноизотопные вещества – это новые

химические индивиды [3]. Они рассматриваются как новые перспективные материалы, в том числе для метрологии [4], спинтроники [5], изготовления специальных детекторов. Активным заказчиком новых материалов различных химических классов выступают оптоэлектроника, волоконная оптика, вычислительная техника. Это обусловлено постоянным созданием новых и совершенствованием действующих функциональных устройств, базирующихся на использовании свойств с высокой примесной чувствительностью.

В сообщении более детально изложены результаты работы и проблемные вопросы по этим и другим направлениям исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чурбанов М.Ф. Неорганические материалы, 2009, 45, с.1-5.
2. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты.-М.: Наука, 2003.,-236с.
3. Плотниченко В.Г., Назарьянц В.О., Крюкова Е.Б. и др., Квантовая электроника, 2010, 40(9), 753-755.
4. Девярых Г.Г., Буланов А.Д., Гусев А.В. и др. Доклады Академии наук, 2008, 421, 61-64.
5. Yang A., Steger M., Karaiski D. et.all. Physical Review Letters, 2006, 97, 227401.

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В КРИОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**Шляхтин О. А.<sup>1</sup>, Третьяков Ю. Д.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова; <sup>2</sup>Факультет наук о материалах, МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва

E-mail: oleg@inorg.chem.msu.ru

Криохимический метод синтеза неорганических материалов из водных растворов продолжает оставаться удобным и эффективным инструментом современных исследователей. Его применение для получения новых высокотехнологичных материалов сопровождается последовательным изучением сложных физико-химических процессов, происходящих при криокристаллизации растворов, сублимационной сушке замороженных криогранул и термическом разложении продуктов сублимации.

К новым тенденциям, отличающим исследования последнего десятилетия, относится прежде всего использование особенностей микроморфологии продуктов криосинтеза для управления размером кристаллитов оксидных порошков и структурно-чувствительными свойствами получаемых из них керамических материалов. Весьма эффективным оказалось применение не только истинных, но и коллоидных водных растворов, а также продуктов сублимационной сушки суспензий, гелей и осадков, часто объединяемых термином «криогели». Размер кристаллитов синтезируемых таким образом порошков и пористых керамических материалов обычно не превышает 100 нм, что позволяет отнести эти исследования к области нанотехнологий. Предлагаемые подходы и методы позволили использовать процессы низкотемпературного жидкофазного спекания для получения керамических микроволновых диэлектриков, а также синтезировать композиты с высокими значениями туннельного магнитосопротивления и новые электродные материалы для электрохимических суперконденсаторов и селективного электролиза морской воды.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Yu. D. Tretyakov, N. N. Oleinikov, O. A. Shlyakhtin. "Cryochemical Technology of Advanced Materials". - London, Chapman&Hall, 1997, 304 p.
2. O.A. Shlyakhtin, N.N. Oleinikov, Yu.D. Tretyakov, Cryochemical synthesis of materials, In: *Chemical Processing of Ceramics*, 2<sup>nd</sup>. Edition, CRC Press LLC, NY, 2005, pp. 77-137.
3. O. A. Shlyakhtin and Young-Jei Oh, Inorganic cryogels for energy saving and conversion, *J. Electroceramics*, **23**(2-4) 2009 452-461.

Работа выполнена при финансовом содействии гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-6143.2010.3.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ХРОМОФОР-СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИИМИДЫ С НЕЛИНЕЙНЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

**Якиманский А.В., Носова Г.И., Соловская Н.А., Смирнов Н.Н., Жукова Е.В.**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук,  
199004, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр. 31  
E-mail: yak@hq.macro.ru*

Нелинейные оптические (НЛО) наноструктурированные материалы представляют большой интерес для оптоэлектроники вследствие того, что они позволяют изменять частоту проходящего через них света и осуществлять коммуникацию между электроническим и оптическим сигналами через возмущаемое светом электронное распределение<sup>1</sup>.

В данной работе были синтезированы полиимиды, полиимидоимиды и полиимидоуретаны с ковалентно присоединенными азокромофорными группами, и измерены коэффициенты генерации второй гармоники (ГВГ),  $d_{33}$ , для пленок этих полимеров, поляризованных в коронном разряде. Пленки толщиной 0.1-2.0 мкм были получены на стеклянной подложке методом центрифугирования растворов полимеров в циклогексаноне. Поляризация пленок в коронном разряде проводилась 40-60 мин при 150-200°C (в зависимости от температуры стеклования каждого хромофор-содержащего полимера). Напряжение на вольфрамовом игольчатом электроде составляло 6.5 кВ, а его расстояние до поверхности пленки 1 см.

НЛО-свойства второго порядка поляризованных полимерных пленок были изучены с помощью измерения сигнала ГВГ импульсного Nd<sup>3+</sup>:YAG лазера (длина волны 1064 нм, длительность импульса 15 нс, плотность мощности на образце 10 кВт/см<sup>2</sup>).

Синтезированные полиимиды термически стабильны ( $\tau_5 = 290-350^\circ\text{C}$ ) и теплостойки ( $T_g = 165-215^\circ\text{C}$ ). Наибольшие значения  $d_{33}$  (>50 пм/В) были получены для полимеров с ковалентно присоединенными 3,4-дицианоазобензольными группами. Показано, что для полиимидоуретанов с включением этих групп в основную цепь величина  $d_{33}$  превышает 100 пм/В, что делает эти материалы перспективными для приложений в оптоэлектронике.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Dalton L.R. Organic electro-optic materials. Boca-Raton: CRC Press, 2007.

Работа поддержана в рамках научной программы Президиума Российской академии наук «Полифункциональные материалы для молекулярной электроники».

## ДИАГНОСТИКА НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Яшина Л.В.

*Московский государственный университет, химический факультет,  
119991 Ленинские горы 1/3, e-mail: yashina@inorg.chem.msu.ru*

В методах электронной спектроскопии (РФЭС, УФЭС, ОЭС и СХПЭЭ) анализируемый слой составляет единицы нанометров, поэтому они хорошо подходят для исследования и тестированию наноматериалов различных классов. В данной работе рассмотрено их применение к нескольким классам наноматериалов: планарные (двумерные) структуры, кластеры металлов (Au, Pd, Pt, Ni) на различных носителях ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , C, Si и т.д.) для катализа и газовых сенсоров, углеродные материалы (нанотрубки, нановолокна, наноструктурированные пленки графита, графен).

Для планарных наноструктур, таких как полупроводниковые сверхрешетки, актуален анализ распределения компонентов и их химических состояний по глубине образца. В рамках методов РФЭС и ОЭС он может производиться неdestructивно, а также в сочетании с ионным распылением. Он осуществляется в настоящее время двумя способами: по угловой зависимости интенсивности пиков и по анализу фона неупругого рассеяния электронов. Неdestructивный анализ, как правило, возможен на глубину несколько нм, однако возможности расширяются с использованием жесткого рентгеновского излучения. Наиболее надежным методом анализа профильного распределения сегодня была и остается методика, основанная на процессах ионного распыления.

РФЭС является весьма полезным методом как для исследования наноматериалов, содержащих кластеры металлов, а также процессов процессов катализа и детектирования газов. В РФЭС исследованиях наноструктурированных катализаторов можно выделить несколько аспектов, развиваемых методически: исследование размерных эффектов, определение структуры наноструктурированного катализатора (определение покрытия, среднего размера кластеров и т.д.), исследование механизмов химических процессов и причин деградации материалов.

Исследование углеродных нано материалов имеет свои особенности, что позволяет извлечь дополнительную информацию, в частности, о характере и степени легирования графенового слоя, степени ковалентной и нековалентной функционализации и т.д.

В последнее время бурное развитие получил метод фотоэлектронной спектроскопии. Получаемая картина распределения концентраций или отдельных состояний элементов по поверхности используется для анализа поверхности и ее изменения в процессе химических превращений.

---

## *Стеновые доклады*



**COMPLEX WASTE-FREE TECHNOLOGY OF ANILINE  
AND N-MONOMETHYLANILINE PREPARATION WITH USE  
HETEROGENEOUS CU-BASED CATALYSTS**

**Bachurikhin A.L., Golosman E.Z.**

*Zelinsky N.D. Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Science, Russia,  
Moscow 119991, GSP - 1, the Leninsky av., 47, E-mail: [SECRETARY@ioc.ac.ru](mailto:SECRETARY@ioc.ac.ru)*

Aniline and N-monomethylaniline are the major products of the chemical industry, world which total manufacture annually increases approximately for 5 % and now is at a level about 5 million tons one year. Aniline is strategic raw material in manufacture of dyes, medical products, explosives, N-monomethylaniline and diphenylmethanediisocyanate - a component for manufacture polyurethanes. N-monomethylaniline - an antidetonation additive for easy updating octane numbers automobile fuels.

Technological process of preparation of aniline and N-monomethylaniline is developed and is at a stage of preparation of pilot tests on the basis of use nitrobenzene and methanol as initial products. Process is characterized by use of catalysts on the basis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , modified  $\text{CuO}$  (6÷60 weights of %) and Cr, Mn (III, IV)-oxide (0÷1 weights of %), tubular reactor systems with the multizone control of temperature profile. Process differs an opportunity of joint and separate preparation of aniline and N-monomethylaniline, absence of necessity of use of hydrogen as separate initial component, high efficiency and absence of harmful waste products.

The work cycle is characterized by presence of the following stages:

1) Fluid-phased nitrobenzene hydrogenation at speeds up to  $10 \text{ h}^{-1}$  in fluid-phased catalytic hydrogenation battery, consisting of the several, consistently connected reactors, with consistently growing temperature of hydrogenation in an interval 100-300°C

2) Alkylation aniline with methanol and re-alkylation in system aniline - N,N-dimethylaniline, proceeding at speeds up to  $10 \text{ h}^{-1}$  in a temperature interval 250-300°C

3) Sequence of transformations of the easy gaseous products including a) Decomposition residual of methanol; b) Disproportion reaction of mixes  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  with formation superfluous  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$ ; c) Absorption of  $\text{CO}_2$  in the device of  $\text{CO}_2$ -absorption-desorption. Working temperatures - 500-700°C.

Norms of raw material consumption on 1 kg of the aniline/N-monomethylaniline received make (kg): nitrobenzene - 1,32/1,15, methanol - 0,34/0,60

Planned capacity of the pilot block on initial nitrobenzene - 1 tons/day, Rough expenses of energy - 15  $\text{KWh} \times \text{h/day}$

## SOL – GEL SYNTHESIS OF MESOPOROUS MATERIALS ON THE BASIS OF TITANIA WITH DIFFERENT PORE MORPHOLOGY

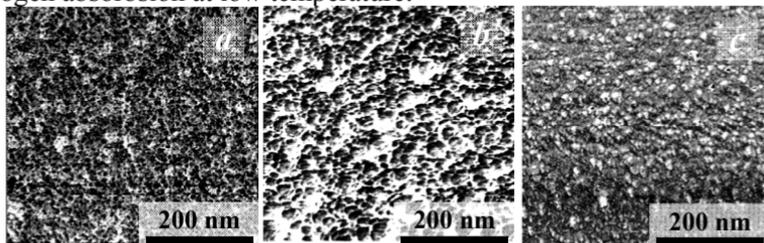
**Galkina O.I.<sup>1</sup>, Vinogradov V.V.<sup>2</sup>, Agafonov A.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Ivanovo, F.Engels ave., 7, Ivanovo, e-mail: olgalgalkina@mail.ru*

<sup>2</sup>*Solution Chemistry Institute of Russian Academy of Science, 153045, Ivanovo, Akademicheskaya St., 1*

Nanocrystalline titania films have attracted sustained great scientific and technological interests because of their potential application in the fields of photoelectronic optical devices, gas sensors and photocatalysts. The production of particles with a specific size and morphology is of primary importance for development of new materials. Template synthesis is a useful method for controlling a film microstructure and particle size distribution.

Titania particles with variable sizes were produced using surfactant assisted sol – gel synthesis from titanium tetraisopropoxide as titania precursor and HCl as a peptizing agent in water media with polyethylenimine and Pluronic P123 as structure-directing agent. The films were prepared by dip – coating method (2cm/h) and calcined at 400°C during 4 hours. Influence of synthesis conditions and type of structure directing agent on a size of final titania nanoparticles was investigated. The obtained films were characterized by atomic force microscopy (AFM), FTIR, X – rays diffraction and nitrogen absorption at low temperature.



*Fig. 1. AFM images calcined titania films synthesized with: a - Pluronic P123; b - polyethylenimine; c - without additive*

Figure 1(a) illustrates uniform  $\text{TiO}_2$  particles (particle size  $\approx 15\text{ nm}$ ) with high surface area obtained with using Pluronic P123. In the case of polyethylenimine as structure – directing agent (sample b),  $\text{TiO}_2$  particles have a worm-like morphology. The average size of this particles are about 30 – 40 nm. The AFM image of sample prepared by sol – gel method shows that surface distribution of  $\text{TiO}_2$  particles has a chaotic disposition. Application of polyethylenimine as structure directing agent in sol – gel synthesis leads to insignificant organization of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and increasing a size of these particles. Transparent  $\text{TiO}_2$  films from water media with uniform nanoparticles distribution were obtained only with Pluronic P123.

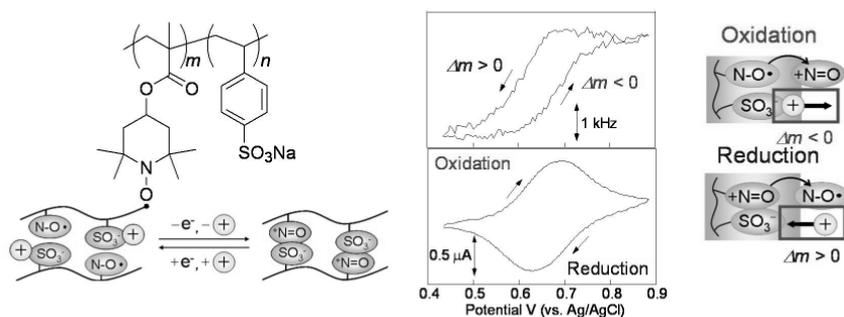
This work was supported by grant RFBR 09 – 03 – 97553.

**PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES  
OF RADICAL POLYMER BEARING  
CHARGE-NEUTRALIZING ANIONIC GROUP**

**Koyano M., Oyaizu K., Nishide H.**

*Department of Applied Chemistry, Waseda University, Tokyo 169-8555, Japan, e-mail:  
krn-ii.f149@akane.waseda.jp*

Nitroxide radicals such as 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) show a stable and rapid redox behavior between the corresponding one electron-oxidized oxoammonium cations.<sup>1</sup>



*Fig. QCM response and cyclic voltammogram of the copolymer*

Poly (TEMPO methacrylate) containing styrene sulfonate groups was prepared via radical polymerization. The copolymer was revealed a reversible response at 0.66 V (vs. Ag/AgCl), and the redox mechanism was based on the electroneutralization with  $\text{SO}_3^-$  which was evidenced by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) analyses. The copolymer could be applied as a cathode-active material for rocking-chair type batteries using lithium anode, which is considered to be useful to maximize the energy density of organic-based battery.

REFERENCES

1. H. Nishide, K. Oyaizu, *Science*, 319, 737, (2008).

## STUDY OF CORROSION INHIBITION OF MILD STEEL IN ACIDIC MEDIA USING IONIC LIQUIDS

**Olivares-Xometl O<sup>1</sup>, Likhanova N.V., Guzmán-Lucero D., Farfán-Puertos R.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Av. San Claudio y 18 Sur, Col. San Manuel, Ciudad Universitaria. Puebla, México D.F. 72570, México.*

<sup>2</sup>*Instituto Mexicano del Petróleo, Programa de Investigación y Posgrado, Eje Central L. Cárdenas 152, 07730 México, D.F., México.*

Ionic liquids (ILs) possess a large number of physicochemical properties<sup>1-4</sup>, namely, good electrical conductivity, solvent transport and a relatively wide electrochemical window<sup>4</sup>. Configuration of ionic liquids consists of an amphiphilic group with a long-chain hydrophobic tail and a hydrophilic polar head. The molecular structure is capable of forming micelles and lowering interfacial tension of aggressive media, which leads to an improvement in surface wetting and adsorption<sup>5,6</sup>; these properties have a beneficial effect on exposed surfaces and may be responsible of the corrosion inhibition of metals. The inhibition effect of five imidazolium-type ionic liquids containing N1-insaturated chain and N3-long alkyl saturated chains as cation and hexafluorofosphate as anion (ImDC<sub>x</sub>PF<sub>6</sub>) were evaluated like corrosion inhibitor of carbon steel SAE 1018 in 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. The studies were carried out by weight loss and potentiodynamic polarization methods. All the compounds present inhibition efficiency high of 85 % at the concentration of 100 ppm. The adsorption of these types of compounds obeyed Langmuir adsorption isotherm. Both thermodynamic and activation parameters were calculated and discussed. Polarization curves indicate that they are mixed type of inhibitors mixed type. Surface analysis SEM indicate the presence of carbon species pertaining to inhibitor and corrosion products.

### REFERENCES

- [1] H. Zhao, *Chem. Eng. Comm.* 193 (2006) 1660.
- [2] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 35 (2006) 4.
- [3] A. Fericola, B. Scrosati, H. Ohno, *Ionics* 12 (2006) 95.
- [4] T. Tsuda, C.L. Hussey, *Interface* 16 (2007) 42.
- [5] J. Luczak, J. Hupka, J. Thoming, C. Jungnickel, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects* 329 (2008) 125.
- [6] M. Elachouri, M.S. Hajji, S. Kertit, E.M. Essassi, M. Salem, R. Coudert, *Corros. Sci.* 37 (1995) 381.

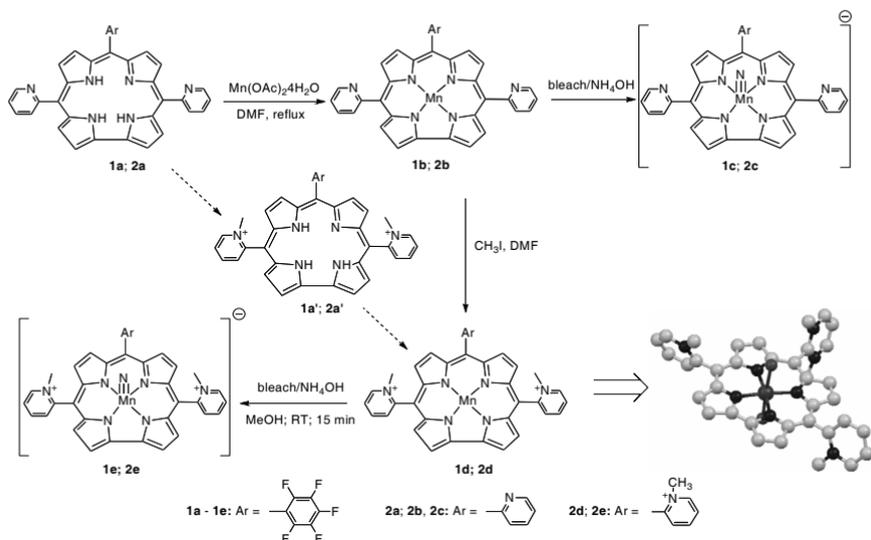
## WATER-SOLUBLE MANGANESE(III) CORROLES AND CORRESPONDING (NITRIDO)MANGANESE(V) COMPLEXES

**Saltsman I.,<sup>a</sup> Goldberg I.,<sup>b</sup> Gross Z.<sup>\*a</sup>**

<sup>a</sup> *Schulich Faculty of Chemistry, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel, e-mail: chr10zg@tx.technion.ac.il (ZG)*

<sup>b</sup> *School of Chemistry, Sackler Faculty of Exact Sciences, Tel Aviv University, Tel Aviv 69978, Israel*

Manganese(III) corroles have lately been shown to display rich redox chemistry and to be effective oxidation catalysts.<sup>1</sup> The most recently introduced *para*-pyridylium-substituted corrole manganese(III) complexes were already used for two important medicine-oriented aspects: DNA intercalation, and the decomposition of reactive oxygen and nitrogen species in cellular models of various diseases.<sup>2</sup> We now present the synthesis and spectroscopic characterization of manganese(III) and (nitrido) manganese(V) corroles with *ortho*-pyridyl groups at the *meso*-carbon atoms, as well as the water-soluble *N*-alkylated analogs, including the molecular structure of the derivative with three *ortho*-pyridylium groups.<sup>3</sup>



### REFERENCES

- (a) Gross, Z.; Gray, H.B. *Adv. Synth. Catal.* 2004, **346**, 165; (b) Gross, Z.; Golubkov, G.; Simkhovich, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 4045; (c) Golubkov, G.; Gross, Z. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 3258.
- (a) Gershman, Z.; Goldberg, I.; Gross, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, **46**, 4320; (b) Kupersmidt, L.; Okun, Z.; Amit, T.; Mandel, S.; Saltsman, I.; Mahammed, A.; Bar-Am, O.; Gross, Z. *J. Neurochem.* 2010, **113**, 363.
- Saltsman, I.; Goldberg, I.; Gross, Z. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2010, **14**, 615.

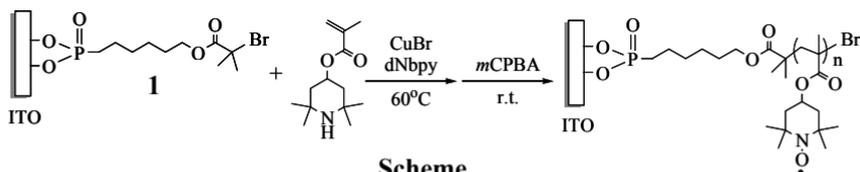
## SYNTHESIS OF POLY (2,2,6,6-TETRAMETHYL PIPERIDINYLOXY-4-YL METHACRYLATE) BRUSHES AND THEIR ELECTRODE PERFORMANCE IN A RECHARGABLE DEVICE

**Sasaki Y.<sup>a</sup>, Takahashi K.<sup>a</sup>, Bryuzgin E.V.<sup>b</sup>, Navrotskiy A.V.<sup>b</sup>,  
Novakov I.A.<sup>b</sup> and Nishide H.<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Department of Applied Chemistry, Waseda University, Tokyo 169-8555, Japan,  
e-mail: ysasaki@suou.waseda.jp

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Volgograd State Technical University,  
Volgograd 400131, Russia

Radical polymers are aliphatic organic polymers bearing organic robust radicals per the repeating unit. Organic flexible devices such as rechargeable batteries with fast charge storage and rewritable memory devices are examples of outcomes of the radical polymers.<sup>1-2</sup>



Poly (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyloxy-4-yl methacrylate) (PTMA) brushes were prepared by surface initiated atom transfer radical polymerization of the precursor 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl methacrylate, and following chemical oxidation. The PTMA brushes were successfully characterized by infrared reflection absorption spectroscopy, contact angle, X-ray photoelectron spectroscopy. Electrochemical properties of the PTMA brushes on ITO substrate were downstrated.

### REFERENCES

1. H. Nishide and K. Oyaizu, *Science*, 319, 737-738 (2008)
2. Y. Yonekuta, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 14128-14129 (2007)

## GRAPHITE LAYER CATALYTIC SYNTHESIS BY ETHANOL PYROLYSIS

**Simunin M.M., Bobrinetskiy I.I., Levin D.D., Nevolin V.K.,**

*Moscow Institute of Electronic Technology, 124498, Zelenograd, Moscow, Russia  
e-mail: michanel@mail.ru*

Practical realization of nanostructures based on graphene in electronics and optoelectronics has raised the question of obtaining high-quality graphene samples of large area. One of the promising method of monolayers graphite formation (graphene) and other electrically conductive layered materials is the chemical vapor deposition (CVD) that allows to produce large area graphene monolayers [1].

We suggest the methodic of graphene growth based on the ethanol pyrolysis from the gas phase.

The investigation of growth methods were carried out on carbon nanotubes growth system CVDomna, which allows to grow carbon nanotubes by ethanol. Unlike the devices of a similar type, CVDomna can synthesize a variety of carbon nanomaterials on different surfaces with a dimensions up to 3 inches. Usage the gas mixture of ethanol requires the control of the reaction, because simultaneously with the process of growth occurs the material oxidation.

The dissolution process of reactivity from carbon monoxide in a metal catalyst (in this work Ni film of 200 nm thickness) occurs before the complete dissolution of the liberated carbon in the bulk of the catalyst.

Thus, the saturation of carbon-film catalyst and the formation of solid solution of metal-carbon bonds. When the critical carbon content is reached the reaction chamber cooling leads to faster release of carbon, as well as to stop the growth of graphene monolayers. Consequently, the higher the temperature of the reaction, the more carbon will react with the catalyst, and the sooner we will cool the reaction chamber, the less carbon is formed on the film surface of the catalyst.

The thickness of multi-graphene clusters been grown using this technology, was investigated by scanning probe microscopy. Studies have shown that a thin film multi-graphene formed by the reaction on the catalyst surface. Cooling rate, which determines the surface morphology is also affect quality of the material. In one case, we obtain a homogeneous film, otherwise there is a formation of graphene islands.

**MACROMOLECULAR SYSTEMS BASED ON  
«POLYMERIZED MICELLES»**

**Zorin I.M.<sup>a</sup>, Sukhanova T.M.<sup>a</sup>, Ushkova T.S.<sup>a</sup>, Makarov I.A.<sup>a</sup>,  
Melnikov A.B.<sup>b</sup>, Tsvetkov N.V.<sup>b</sup>, Vlasov P.S.<sup>a</sup>, Bilibin A.Yu.<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup>St.-Petersburg State University, Department of Chemistry, 198504, St.-Petersburg, Peterhof, Universitetskij pr. 26, ivan\_zorin@mail.ru*

*<sup>b</sup>St.-Petersburg State University, Department of Physics*

Micelle formation could be considered as driving force in design of new macromolecular systems. Polymerization in micellar state of amphiphilic ionic monomers proceeds with high efficiency and lead to so-called “polymerized micelles” – macromolecules each repeating unit of which is similar to ionic surfactant molecule. In this work some results are presented on polymerization of anionic and cationic micelle forming monomers in water and organic solvents.

«Polymerized micelles» itself are comb-like macromolecules capable to adopt micelle-type conformation in appropriate condition (water in the case of direct micelles) or random coils in organic solvents of medium polarity. Fixation of micellar shape of macromolecules could be achieved by intramolecular cross-linking, by means of solubilization of cross-linking agents in micelles of monomer before polymerization. Cross-linked «polymerized micelles» did not display polyelectrolyte swelling effect as not cross-linked did in appropriate conditions, so the problem of micelle shape fixation was solved using core cross-linking of «polymerized micelles»[1].

Ionogenic groups at «polymerized micelle» periphery could be used for new macromolecular objects formation via electrostatic interactions with various organic counterions such as polymerizable molecules or dendrons bearing different functional groups [2]. Polymerization of AMPS, oppositely charged amphiphilic monomers or 2<sup>d</sup> generation dendrons bearing 4 acrylamide groups electrostatically bonded on the “polymerized micelles” was realized.

Polymers and macromolecular objects obtained in this work were investigated with set of molecular hydrodynamic methods, GPC, cryo-TEM and AFM.

**REFERENCES**

- Zorin I.M., Reznichenko T.S., Bilibin A. Yu., Polymerized micelles. Fixation of micelle structure by the core cross-linking // *Polymer Bulletin*, 2006, 57(1), 57-60  
Ivan M. Zorin, Ivan A. Makarov, Tatiana S. Ushkova, Alexander B. Melnikov, Eugeny A. Antonov, Alexander Yu. Bilibin Core cross-linked polymerized micelles and dendronized nanoparticles // *Macromolecular Symposia* 2010, 296, 407–415

Financial support: RFBR, grants 09-03-00968 and 09-03-00489

## ПЕРОКСИД КАЛЬЦИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

**Абдулбьяров Р.С.,<sup>а</sup> Артёмов А.В.,<sup>а</sup> Трипольская Т.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Московский государственный университет дизайна и технологии, 117997, Москва, Садовническая, 33

<sup>б</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Пероксид кальция получают следующим образом.

К 20 - 30% водной суспензии оксида кальция приливают 3,0 - 37% водный раствор пероксида водорода, в количестве, обеспечивающем молярное отношение  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Ca}(\text{OH})_2$ , равное 1,2 - 7,0, со скоростью 0,006 - 0,060 моля  $\text{H}_2\text{O}_2$  на моль  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в минуту. Осаждение мелко-дисперсного гидрата пероксида кальция проводят в течение двух часов, после чего осадок отделяют от маточного раствора декантацией. Осадок сушат в токе подогретого воздуха в течение двух часов. Полученный продукт анализируется на содержание активного кислорода, после чего определяется его выход (50 – 65%).<sup>1</sup>

Перспективные области применения пероксида кальция приведены на рис. 1.



Рис. 1. Области применения пероксида кальция

### ЛИТЕРАТУРА

1. Артёмов А.В., Новоторцев В.М., Трипольская Т.А. *Патент 2315708 РФ*, 2008.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 07-03-12199 офн.

## НОВЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОДУКТЫ НА ОСНОВЕ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С., Басыров А.А.,  
Валекжанин И.В.

ГОУ ВПО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия,  
e-mail: profAMI@yandex.ru

Физико-механические, диэлектрические и технологические свойства полимеров, содержащих эпоксидные группы, обеспечили им широкое применение во многих отраслях народного хозяйства. Пленки на основе эпоксидных полимеров имеют хорошую адгезию, эластичны, отверждаются без выделения летучих веществ, отличаются механической прочностью, химической и атмосферостойкостью

Одним из методов получения таких макромолекул является модификация ненасыщенных полимеров по двойным связям путем введения оксирановых групп.

Для модификации полиалкенов применяют различные эпоксидирующие агенты: надкислоты, гидропероксвольфрамовые и молибденовые комплексы, органические гидропероксиды в присутствии комплексов переходных металлов, диметилдиоксиран и др.

Нами изучено взаимодействие синдиотактического 1,2-полибутадиена (степень синдиотактичности 86%,  $M_n$  150000) с различными эпоксидирующими агентами в разнообразных условиях и выявлены закономерности, позволяющие целенаправленно проводить синтез эпоксисодержащих производных 1,2-полибутадиена, контролируя содержание эпоксидных звеньев и расположение их в основной или боковой цепи полидиена.

Установлено что при эпоксидировании синдиотактического 1,2-полибутадиена с использованием намуравьиной, надуксусной, надпропионовой и надмолочной кислот модификации подвергаются только двойные  $>C=C<$  связи основной цепи. Разработан метод эпоксидирования полиалкенов с использованием щелочного раствора гипохлорита натрия, позволяющий получать модифицированные полимеры без побочных реакций раскрытия эпоксидного кольца. Найдены условия селективной модификации винильных групп полимера действием на него гидроперекиси *трет*-бутила в присутствии  $Mo(CO)_6$ . При эпоксидировании синдиотактического 1,2-полибутадиена с использованием *мета*-хлорнадбензойной кислоты модификации подвергаются как 1,2-, так и 1,4-звенья полимера.

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА ОКСИГИДРАТНЫХ ГЕЛЕЙ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Авдин В.В., Батист А.А., Лымарь А.А., Кривцов И.В.**

*Южно-Уральский государственный университет,  
454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76,  
e-mail: avdin@susu.ru*

Для разделения сложных термолитических эффектов обычно применяют аппроксимацию кривых дифференциального термического анализа (ДТА) функциями Гаусса [1, 2]. Использование современных термических анализаторов и усреднение результатов 3-4 термограмм позволяет аппроксимировать как кривую ДТА, так и кривую дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Это позволяет найти оптимальные наборы функций Гаусса, соответствующих отдельным термолитическим процессам.

Исследование термолиза силикагеля, оксигидратов циркония, итрия, лантана и композитных гелей на основе силикагеля и перечисленных оксигидратов показало, что связанную воду в данных материалах, можно подразделить на низко-, средне- и высокотемпературную. Каждый тип состоит из 1-3 стадий. Температурные интервалы различных типов воды зависят от природы матрицеобразующих элементов. Сопоставление со спектрами ИК- и ЯМР<sup>1</sup>H показывает, что к низкотемпературной относится вода мостиковых и концевых ОН-групп, расположенных у одного или соседних матрицеобразующих атомов. Среднетемпературная вода отщепляется от концевых ОН-групп, находящихся друг от друга через одно или несколько звеньев полимерной цепи. Высокотемпературная вода образуется при дегидратации изолированных ОН-групп, находящихся на значительном расстоянии друг от друга. Сорбционные свойства оксигидратных гелей по отношению к катионам 2-х и 3-х-валентных металлов повышаются при возрастании доли и энергозатрат на удаление среднетемпературной воды и мало зависят от доли и энергозатрат на удаление низко- и высокотемпературной воды.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Van Reeuwijk L.P. The thermal dehydration of natural zeolites. – Wageningen: H. Weenman & Zonen B.V., 1974. – 320 p.
2. Leitão M.L.P., Canotilho J., Cruz M.S.C. et al *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2002, **68**, 397.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, г/к № 16.740.11.0332.

## ВЛИЯНИЕ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛИОКСИБЕНЗОИЛА И ЕГО КОМПОЗИЦИЙ С ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

Адаменко Н.А., Агафонова Г.В., Залина С.М.

*Волгоградский государственный технический университет  
400131, Россия, Волгоград, пр. Ленина 28, e-mail: mv@vstu.ru*

Полиоксидбензоил (ПОБ, эконол) является одним из перспективных высокотермостойких полиэфиров, с высокой жесткостью, химической стойкостью, низким коэффициентом трения и высоким модулем упругости, а его композиции с политетрафторэтиленом (ПТФЭ) по износостойкости превосходят чистый фторопласт и бронзу. Взрывное прессование (ВП) является перспективным способом получения материалов из порошков трудноперерабатываемых полимеров с высокими физико-механическими свойствами.

В данной работе представлены результаты исследования структурных изменений ПОБ и его композиций, содержащих 20-75 % ПТФЭ при воздействии на порошок ударных волн. ВП порошковых смесей осуществлялась нагружением скользящей детонационной волной с обеспечением давления прессования от 0,9 до 4,6 ГПа. Структурные изменения после ВП порошков исследовали методами ДТА, ТГА и ИКС.

Взаимодополняющими методами доказано, что ВП исследованных порошковых материалов давлением до 2,8 ГПа не вызывает изменений в химической структуре полимеров, способствует увеличению молекулярного веса ПОБ в 3 раза, снижению скорости, повышению температуры с 426 до 460 °С и энергии активации процесса термоокислительной деструкции ПОБ с 44,0 до 51,3 кДж/моль, а его композиций с ПТФЭ с 52,6 до 76,3 кДж/моль.

Повышение давления ВП до 4,6 ГПа увеличивает скорость потери массы, изменяет количество экзоэффектов, снижает энергию активации процесса термодеструкции композиций с 48,5-76,3 до 28,8-70,1 кДж/моль, температуры плавления ПОБ и его композиций с ПТФЭ на 22-69 °С, температуры термодеструкции на 50 – 70 °С. Это согласуется с ИК-спектрами исследованных материалов, свидетельствующими о сохранении химической структуры при ВП Р=2,8 ГПа, а при его повышении до 4,6 ГПа выявлено значительное снижение интенсивности полос поглощения, связанных с колебаниями СН и С=О групп, а в области 2921 и 2852 см<sup>-1</sup> полосы СН исчезают полностью, что свидетельствует о возможном разрыве этих связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Администрации Волгоградской области (10-03-97016).

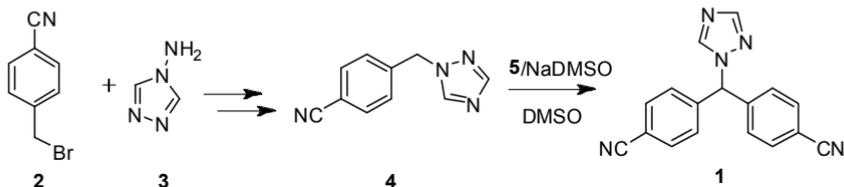
## ДИМСИЛ-АНИОН КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР В СИНТЕЗЕ ЛЕТРОЗОЛА

**Адамчик С.В., Кисель М.А., Михальчук А.Л.**

*Институт биоорганической химии НАН Беларуси  
ул. Академика В.Ф.Купречича, 5/2, Минск, 220141, Беларусь  
e-mail: asv@iboch.bas-net.by*

Одним из наиболее эффективных противоопухолевых препаратов из группы нестероидных ингибиторов ароматазы является 4-[(4-цианофенил)-(1,2,4-триазол-1-ил)метил] бензонитрил **1** (летрозол). Летрозол имеет ряд преимуществ перед другими препаратами данной группы, в частности, он не влияет на синтез других стероидов, высоко специфичен по отношению к ароматазе и по способности ее ингибировать *in vitro* в значительной степени превосходит аминоклутетимид, анастрозол (аримедекс) и ворозол.

Один из методов<sup>1</sup> получения летрозолола заключается в алкилировании аминотриазола **3** бромметилбензонитрилом **2** с последующим дезаминированием в триазолилметилбензонитрил **4**, который алкилируется 4-фторбензонитрилом **5** в целевой продукт **1**.



Синтез триазолилметил бензонитрила **4** осуществлен по усовершенствованному нами ранее описанному методу<sup>1</sup>. Алкилирование триазолилметил бензонитрила **4** 4-фторбензонитрилом **5** осуществляли с использованием димсил-натрия, что позволило повысить выход продукта **1** по сравнению с известным способом.

Использование ДМСО позволяет улучшить технологичность процесса и снизить неблагоприятное воздействие на окружающую среду.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Patel H.V., Jani R.J., Thennati R. *Patent WO 2004/076409 A2 US*, 2004.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КАЛЬЦИЙ- И КРЕМНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

**Акатьева Л.В.<sup>1</sup>, Гладун В.Д.<sup>2</sup>, Иванов В.К.<sup>1</sup>, Холькин А.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,*

<sup>2</sup>*Егорьевский технологический институт (филиал) МГТУ «Станкин»*

Для получения синтетических силикатов кальция возможно использование разнообразных соединений кальция и кремния. При этом области применения силикатов кальция, также как ассортимент синтезируемых на их основе материалов значительно расширяются в случае получения исходных тонкодисперсных порошков.

Установлено, что при гидротермальном синтезе гидросиликатов кальция (ксонотлита) из техногенного труднорастворимого сырья (фосфогипса и кремнегеля) применение в качестве модифицирующих добавок солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) в процессе кристаллизации позволяет уменьшить размер частиц до 6 мкм и сохранить тонкодисперсность силикатно-кальциевого продукта (воластонита) после высокотемпературного обжига. Однако получение порошков силикатов кальция меньших размеров в этой системе затруднено, поскольку добавленные соли ЧАО сорбируются не только на продуктах синтеза, но и на исходных твердых соединениях. Этого недостатка лишен метод получения силикатов кальция из водорастворимого сырья.

Синтез порошков силикатов кальция из водорастворимого сырья позволяет вводить модифицирующие добавки в исходные растворы. Разработан микроэмульсионный способ получения гидросиликатов кальция и воластонита из силиката натрия и хлорида кальция. Получены порошки ксонотлита с размером частиц 200-300 нм. Источниками водорастворимого сырья могут служить природные рассолы и промышленные отходы.

Для получения синтетических силикатов кальция с заданными свойствами в качестве исходных использованы чистые кальций- и кремнийсодержащие соединения. Разработан золь-гель способ получения монодисперсных наноразмерных порошков силикатов кальция из тетраэтоксисилана и ацетата кальция в присутствии темплата.

Получены порошки ксонотлита с размером частиц 10-30 нм. Разработаны технологические процессы получения тонкодисперсных порошков синтетических силикатов кальция и разнообразных продуктов на их основе.

## АКТИВИРОВАННОЕ ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-Al}$ И ПОЛУЧЕНИЕ СВС-КОМПОЗИТОВ

**Акназаров С.Х., Мофа Н.Н., Садыков Б.С.**

*Институт проблем горения, Алматы, Богенбай батыра 172, Казахстан  
sestager@mail.ru*

Изучался процесс горения и фазообразование в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) смеси кварца и кальцита с алюминием в стехиометрическом соотношении к каждому из компонентов. Кварц и кальцит подвергались механической обработке (МХО) в зависимости от времени и соотношения массы порошка к массе шаров (Мп/Мш), а также с использованием различных угле- и азото-содержащих модификаторов (поливиниловый спирт, янтарная кислота, нашатырный спирт и пр.). Активация и модифицирование поверхности частиц шихтовой смеси обеспечивают изменение кинетических параметров технологического горения и формирование структурных составляющих СВС-компози́тов [1].

После предварительной МХО кварца и кальцита индукционный период существенно уменьшается. Использование в шихте предварительно активированных компонентов (кварц+кальцит) в присутствии модификаторов скорость и температура горения повышаются.

В продуктах горения не активированной системы  $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-Al}$  обнаружен геленит -  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ . После активации минералов в продуктах реакции появляется анортит –  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ , а также соединение  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ . Модифицирование частиц шихты способствует образованию в синтезированном материале различных форм волластонита, количество которого определяется соотношением содержания кварца и кальцита, а также видом модификатора. Наибольшее количество волластонитовой фазы (до 36%) образуется в образце при соотношении  $\text{CaCO}_3\text{:SiO}_2=50/50$  и в присутствии азотсодержащих модификаторов. В модифицированных продуктах реакции обнаружены также карбид кремния и нитрид алюминия.

МХО смеси ( $\text{CaCO}_3\text{+SiO}_2$ ) в присутствии модификаторов способствует значительному изменению (на порядок и более) прочностных характеристиках получаемого материала. Во всех случаях повышение прочности соответствует образованию в продуктах синтеза волластонита, анортита, нитрида алюминия и карбида кремния.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мофа Н.Н., Шабанова Т.А., Акназаров С.Х., Мансуров З.А. Горение и плазмохимия 2010, Том. 8, № 1, С. 58-67.

## ХИРАЛЬНЫЕ КОЛОНЧАТЫЕ МЕЗОГЕННЫЕ СТРУКТУРЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Акопова О.Б.<sup>а</sup>, Пестов С.М.<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Научно-исследовательский институт наноматериалов Ивановского государственного университета. Россия, 153025, Иваново, ул. Ермака, 39

<sup>б</sup> Московская государственная академия тонкой химической технологии. Россия, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86. pestovsm@yandex.ru

Способность жидких кристаллов (ЖК) к самоорганизации на микро- и нано-уровне в сочетании с уникальными свойствами отклика на слабые внешние воздействия имеет перспективы для использования в нанотехнологии.<sup>1</sup> Синтезировано уже более 100000 соединений, образующих мезофазу.<sup>2</sup> Однако исследование и применение дискотических ЖК ограничивается небольшим варьированием структур. Известно не более 200 хиральных дискотических ЖК (ХДЖК) соединений. Этот класс ЖК очень интересен для применения в оптоэлектронике, одномерных проводниках, высокоселективных фазах для хроматографии.

Экспериментальные сложности, возникающие при синтезе, выделении и очистке, заставляют искать более простые пути создания новых ХДЖК. Мы разработали метод прогнозирования мезоморфизма дископодобных веществ с использованием расчета их молекулярных параметров (МР).<sup>3</sup> Метод учитывает молекулярное строение и имеет высокую достоверность прогноза (70 – 90 %). Введение новых МР (отношение числа хиральных центров к общему числу заместителей, положение хиральных центров в алкильных цепях и т.д.) дает возможность распространить метод прогноза на ХДЖК.

В настоящее время основной интерес фокусируется на хиральных трифениленах. ХДЖК обладают фотопроводящими, электро- и хемлюминесцентными свойствами. Это открывает им возможности применения в OLED.<sup>1</sup> Некоторые ХДЖК широко используются в ЖК устройствах с широким диапазоном углов обзора.<sup>4</sup> Возможно использование мономерных и полимерных ХДЖК в биокатализе, хиральных нанотрубках, биотехнологии и медицине.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Vera F., Serrano J.L., Sierra T. *Chem. Soc. Rev.* 2009, **38**, 781.
2. Pestov S., Vill V. *Liquid Crystals. / In: Springer Handbook of condensed matter and materials data.* /ed.: W. Martienssen. Springer, Berlin, 2005. P. 941.
3. Акопова О.Б. *Дисс. Д.х.н.* Иваново, ИвГУ, 2008, Т.1, 502 с.
4. Saleh M. et al. *Macromol. Rapid Commun.* 2009, **30**, 1279.

## РАЗРАБОТКА ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОКТАНОПОВЫШАЮЩИХ ДОБАВОК

**Аксенов В.И.,<sup>а</sup> Шпанцева Л.В.,<sup>б</sup> Тюленцева Л.Е.,<sup>б</sup> Елагина А.В.,<sup>б</sup>  
Чибилов С.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>ООО «НИОСТ», 634067, г.Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр.270  
e-mail: office@niost.ru

<sup>б</sup>ОАО «ЭКТОС – Волга», 404103, Волгоградская область, г.Волжский,  
Автомобильная дорога № 7, 23,  
e-mail: etkos@mtbe – vlz.ru

Распространённой добавкой к бензинам на Российском рынке является метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), что обусловлено высоким октановым числом, доступностью и дешёвой сырьём (метанол, изобутилен в составе фракций), малой токсичностью паров. В качестве высокооктановых добавок в настоящее время перспективны простые биоэфиры, для получения которых используются спирты  $C_2 \div C_4$  (этанол, бутанол), синтезированные из биологически возобновляемого сырья.<sup>1-2</sup>

Синтез простых биоэфиров осуществляют по обратимой экзотермической реакции соответствующих спиртов с изобутиленом:



Побочные продукты - трет - бутиловый спирт и димеры изобутена - образуются в небольших количествах.

В работе изучена сравнительная активность спиртов  $C_1 \div C_4$  в реакции этерификации с изобутиленом и определены оптимальные условия синтеза биоэфиров, которые расположены в границах изменения параметров действующего производства МТБЭ. Поэтому возможно получение биоэфиров на существующих установках синтеза МТБЭ. Синтезированные эфиры выделены из реакционной массы с концентрацией 99,5 ÷ 99,7 % мас. и определены их физико - химические показатели. Показатели удовлетворяют требованиям, предъявляемым к кислородсодержащим октаноповышающим добавкам, которые обеспечивают переход на выпуск бензина марок Евро 3 и выше.

Представлены также результаты исследований и принципиальная технология получения оксигенатных присадок на основе реакции между двумя биоспиртами – трет-бутиловым и этанолом, бутанолом и другими.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов В.В., Извеков Д.В. Требования к качеству моторных топлив для современной перспективной автомобильной техники//Нефтепереработка и нефтехимия.–2007.-№ 3. – С.23-27
2. Данилов А.М., Хавкин В.А. Некоторые проблемы обеспечения производства современных топлив отечественным сырьём//Газохимия. – 2009. - №6(10).-С.64-67

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

**Алексеев А.А., Осипчик В.С., Коробко Е.А., Алексеев А.А. м.л.,  
Черкасова Л.Н., Петухова Т.В., Ордина Е.В., Сивкова О.Д.,  
Алексеев П.А., Лобанов А.В., Чернышова В.Н.**

*Новомосковский институт РХТУ им. Д. И. Менделеева,  
301665 г. Новомосковск, Тульская область, ул. Дружбы д.8,  
e-mail: nirhtu-pppt@mail.ru*

Обсуждаются свойства смесей АБС-сополимеров и САН с полиамидом 6 в широком массовом соотношении между исходными компонентами. Показана значимость химической модификации исходных сополимеров стирола при создании полимерных материалов данного типа.

Одним из возможных направлений химической модификации АБС-сополимеров и сополимеров САН может явиться формирование в структуре их макромолекул амидных и карбоксильных групп. Представлены основные закономерности процессов гетерогенного гидролиза данных сополимеров водными растворами гидроксида натрия.

Обсуждаются свойства смесей полипропилена с полиамидом с участием первичных и вторичных полимеров. Вторичные полимеры явно более совместимы между собой.

Обсуждаются возможные причины низкой термостойкости ПВХ и основные направления термической и термоокислительной деструкции данного полимера. Разработка комплексных стабилизаторов типа «три в одном» и т.д. не меняет принципиальной сущности уже известного подхода к созданию термостабилизаторов для ПВХ. Показана зависимость термостойкости и термостабильности суспензионного ПВХ от размера его частиц.

Обсуждаются свойства смесей вторичного жесткого ПВХ с сополимерами САН и АБС-2020 и некоторые пути их регулирования. Получаемые конечные материалы могут конкурировать как с исходными продуктами, так и с полимерными материалами другой химической природы. По назначению вторичного жесткого ПВХ могут использоваться и первичные смеси на его основе.

Обсуждается возможность применения индустриальных масел в качестве пластификаторов бутадиен-стирольных блок-сополимеров радиального строения. Рассмотрены различные варианты дальнейшего регулирования свойств получаемых термоэластопластов.

Обсуждаются свойства смесей бутадиен-стирольного блок-сополимера, содержащего 70 % связанного стирола, с полипропиленом, полистиролом и ударопрочным полистиролом. Одним из показателей структуры смесей явился коэффициент затухания продольных ультразвуковых волн.

## ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ИЗОБУТИЛОВОГО СПИРТА И ЭТЕРИФИКАЦИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ЭТИМ СПИРТОМ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ

Алиев А.М., Сарыджанов А. А., Шабанова З.А., Мамедова У.А.

*Институт Химических проблем им. акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана  
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида 29, e-mail: itpcht@itphct.ab.az*

Исследованы каталитические активности синтетических (NaA, CaA, NaX, NaY, NaZSM-5, Na-BETA), природных (клиноптилолит, морденит) цеолитов, модифицированных катионами переходных элементов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) и H-форм этих цеолитов в реакциях парциального окисления изобутилового спирта и этерификации уксусной кислоты с этим спиртом. Катализаторы были приготовлены методом ионного обмена. Количество введенных катионов определена на ICP-MS Agilent 7700X.

Каталитическая активность синтезированных катализаторов в реакции окисления изобутилового спирта изучена в интервале температур 260-380<sup>0</sup>С, объёмных скоростей 1000-4000 ч<sup>-1</sup> и мольных соотношениях реагентов спирт:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1,00:(0,33-2,00): (1,33-4), а в реакции этерификации уксусной кислоты с этим спиртом в интервале температур 140-200<sup>0</sup>С, объёмных скоростей 2,5-20 ч<sup>-1</sup> и мольных соотношениях реагентов уксусная кислота:изобутиловый спирт=(1-2,5):(1:2,0). Анализ продуктов реакции осуществлялся хроматографическим методом на GC-MS Agilent 7890.

В результате экспериментальных исследований установлено, что катализаторы CuPdCaA ( $\text{Cu}^{2+}$ - 3,0 масс %,  $\text{Pd}^{2+}$ -1,0 масс %) и CuPdNaY ( $\text{Cu}^{2+}$ -2,0 масс %,  $\text{Pd}^{2+}$ -0,1 масс %) проявляют высокую каталитическую активность в реакции парциального окисления изобутилового спирта в изомаляный альдегид.

Показано, что цеолиты HZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=\alpha=80$ ) и H-BETA ( $\alpha=25$ ) являются эффективными катализаторами в реакции этерификации уксусной кислоты изобутиловым спиртом. Установлено, что предварительная термическая и термопаровая обработка этих образцов приводит к повышению выхода изобутилацетата и селективности процесса.

Изучены кинетические закономерности реакций парциального окисления изобутилового спирта и этерификации уксусной кислоты с этим спиртом на активных катализаторах, предложены вероятные стадийные механизмы процессов и разработаны теоретически обоснованные кинетические модели обеих реакций. Рассчитаны численные значения констант кинетических моделей.

## НОВЫЙ МЕТОД ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ ЗАПЫЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗУЯ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

**Алосманов М.С., Новрузова Ф.А., Байрамов С.М.**

*Институт химических проблем НАН Азербайджана,  
г.Баку, пр. Г.Джавида, 29  
e-mail: sevinc.hoca@hotmail.com*

Как известно, для предотвращения запыления в угольных шахтах, в горных разработках, в карьерах используются высокопроизводительные фильтры, вода и соединения, которые производятся в специальных установках. Многие из этих методов и соединений в сочетании с пылью становятся опасными для окружающей среды.

При использовании воды через определенное время вода испаряется или все вокруг становится загрязненным и это приводит к коррозии аппаратов и оборудования. С другой стороны, пыль в сочетании с паром поступая в фильтр уменьшает его производительность. В конце концов это разрушает фильтр. Хотя предотвращение запыления с химическими соединениями, как  $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , в результате реакции между этими соединениями и  $\text{CH}_4$  в области (добыча угля и полезных ископаемых) могут быть сформированы опасные соединения типа  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ . Эти соединения нарушают экологическое равновесие и отравляют людей, работающих в области. Кроме того, период работы машины в карьерах составляет около 3 - 5 месяцев. Твердость камней, пыли в машинах и коррозия нарушает экологический баланс.

Нашей целью является продление использования аппаратов в шахтах и карьерах, предотвращение загрязнения окружающей среды в этих областях, сохранение экологического баланса. Для достижения цели мы использовали нафтенаты, которые производятся нефтеперерабатывающих заводах. Во-первых нафтенат смешивается с пылью. Нафтенат добавляется непосредственно на режущую установку. Исследования были проведены без нафтенатов, но для получения наилучших результатов мы протестировали их. Выяснилось, что породы легче резать (в 1,5 - 2,5 раза) при использовании нафтенатов.

Это объясняет, что при использовании нафтенатов поверхностное натяжение увеличивается, камни и скалы при попадании влаги легко резать и пыли не происходит. Научно-исследовательские работы в этой сфере продолжаются.

### ЛИТЕРАТУРА:

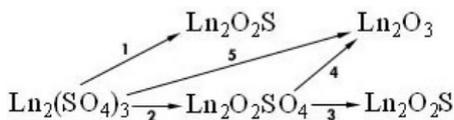
1. Беспалов В.И., Данелянц Д.С., Миншер Й. Теория и практика обеспыливания воздуха, 2000, Киев "Наукова думка"
2. Менковский М.А., Шварцман Л.А. Физическая и коллоидная химия, 1981, Москва "Химия"

## ПОРОШКИ ОКСИСУЛЬФИДОВ ЛАНТАНОИДОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Андреев О.В., Сальникова Е.И., Журавский Д.В.**

Тюменский Государственный Университет,  
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10, 8-3452-297-598, lebedeva\_helene@mail.ru

Оксисульфид лантана с примесью неодима является материалом с высокой эффективностью катодолюминисценции в фиолетовом диапазоне спектра. Получение поликристаллических образцов лазерных материалов методом прессования для оксисульфидных фаз не применялся. Установлена последовательность фазообразований при обработке  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ , ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ) в потоке водорода, которая отражена на схеме:



Сульфаты  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ , ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) в интервале температур 870 К – 1170 К по реакциям 2 и 3, частично 1, трансформируются в гомогенный  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Соединения  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  присутствуют в шихте при температурах обработки ниже 1170 К. Соединение  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  образуется по реакции 5 при температурах выше 1220 К. Начиная с Gd реакции 2,3 и 4,5 протекают параллельно. В ряду Gd – Lu увеличивается выход продукта по реакции 5 и уменьшается по реакциям 2,3. Максимальный выход  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd} - \text{Lu}$ ) проявляется при температурах 920 К – 1020 К. Прессованные таблетки  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) получены.

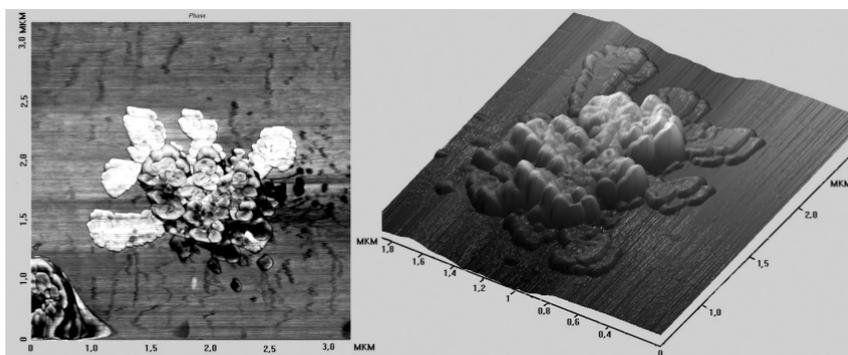


Рис. 1. Частицы  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ , полученного из  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  при 1020 К в течение 40 минут в потоке водорода. Микроскоп Ntegra Aura

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы ГК № 6к 143 – 09 ( П 646).

## КОМПЬЮТЕРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ, ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕСТИРОВАНИЕ НОВЫХ ИНГИБИТОРОВ РЕПЛИКАЦИИ ВИЧ-1, БЛОКИРУЮЩИХ ПЕТЛЮ V3 БЕЛКА GP120 ОБОЛОЧКИ ВИРУСА

Андрианов А.М.,<sup>а</sup> Анищенко И.В.,<sup>б</sup> Кисель М.А.,<sup>а</sup>  
Николаевич В.А.,<sup>а</sup> Еремин В.Ф.,<sup>в</sup> Тузиков А.В.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт биоорганической химии Национальной Академии Наук Беларуси,  
220141, Минск, ул. ак. Купревича 5,  
e-mail: andrianov@iboch.bas-net.by

<sup>б</sup>Объединенный институт проблем информатики Национальной  
Академии Наук Беларуси, 220012, Минск, ул. Сурганова, 6

<sup>в</sup>Республиканский научно-практический центр эпидемиологии и микробиологии,  
220114, Минск, ул. Филлимонова, 23

Петля V3 ВИЧ-1 играет важную роль в биологии белка gp120 оболочки вируса, формируя главную мишень для нейтрализующих антител, а также детерминанту, ответственную за клеточный тропизм.<sup>1</sup> В связи с этим особую актуальность приобретает задача, связанная с идентификацией химических соединений, способных блокировать этот функционально значимый участок белка gp120 ВИЧ-1. Согласно литературным данным, к числу таких соединений следует отнести гликолипид  $\beta$ -галактозилцерамид ( $\beta$ -GalCer), образующий на поверхности ряда чувствительных клеток первичный рецептор для ВИЧ-1, альтернативный молекуле CD4,<sup>2</sup> используемой вирусом для внедрения в макрофаги и Т-лимфоциты.

В настоящей работе методами молекулярного моделирования построен структурный комплекс  $\beta$ -GalCer с петлей V3 ВИЧ-1 и, исходя из его энергетических и конформационных характеристик, осуществлен компьютерный дизайн водорастворимых аналогов гликолипида, эффективно взаимодействующих с доменом V3 белка gp120 вируса, с их последующим синтезом и тестированием на противовирусную активность.

В результате проведенных исследований сконструированы два водорастворимых аналога  $\beta$ -GalCer, которые, согласно расчетным данным, должны сохранять способность к специфическим и эффективным взаимодействиям с петлей V3 белка gp120 ВИЧ-1, характерную для нативной молекулы. Полученные с помощью методов компьютерного моделирования данные подтверждены результатами тестирования синтезированных химических соединений на противовирусную активность к вирионам ВИЧ-1 подтипов А и В.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sirois S., Sing T., Chou K.C. *Curr. Protein Pept. Sci.*, 2005, **6**, 413.
2. Fantini J., Cook D.J., Nathanson N. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1993, **90**, 2700.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ВСТРАИВАНИЕМ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА В МИКРОПОРИСТУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ

**Аникеева И.В., Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г.**

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,  
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54,  
kriaghev@ihpp.oscsbras.ru*

Для синтеза углерод-углеродных композиционных материалов в качестве полимерных прекурсоров углерода использовали растворимые реакционноспособные полимеры с системой сопряжения – полихлорвинилены, которые образуются при дегидрохлорировании карбоцепных перхлорполимеров<sup>1</sup>. В качестве наноразмерных частиц углерода, встраиваемых в полимерный прекурсор углеродной матрицы, использовали наноглобулярный углерод (НГУ), производимый в промышленном масштабе (технический углерод, сажа).

Дисперсию НГУ в 1 % растворе хлорированного поливинилхлорида в тетрагидрофуране подвергали ультразвуковой обработке с целью дезагрегации наночастиц. В полученную стабильную суспензию добавляли КОН в качестве дегидрохлорирующего агента для получения полихлорвинилена. После выделения из реакционной среды полученной композиции полихлорвинилена - НГУ осуществляли ее термообработку в среде CO<sub>2</sub> до конечной температуры 900 °С с целью карбонизации полимерной матрицы и развития в ней пористой структуры.

Термогравиметрический анализ композиций полихлорвинилена - НГУ с содержанием НГУ от 2 до 20 % масс. показал, что уже небольшие добавки НГУ обуславливают существенное снижение скорости термораспада полимера и рост величины углеродного остатка. Так, в отсутствие НГУ конечный выход углеродного остатка составляет 30%, а в присутствии 2 % масс. НГУ достигает 51%. Это свидетельствует о том, что НГУ не является инертной добавкой, а активно участвует в формировании углеродной структуры, подавляя деполимеризационные процессы при термодеструкции полихлорвинилена.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Н.В.Антоничева, Т.И.Гуляева, В.А.Дроздов, В.А.Лихолобов. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009.- № 4.- С.366-370.

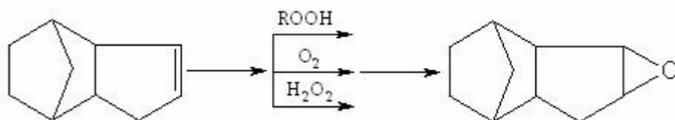
## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПОКСИДА ДИЦИКЛОПЕНТЕНА

**Антонова Т.Н., Платонова Ю.А., Верещагина Н.В., Захарова Г.Б.**

*Ярославский Государственный технический университет  
Россия, 150023, г. Ярославль, Московский проспект, д.88  
e-mail: antonovatn@ystu.ru*

Предложено и разрабатывается оригинальное направление использования дициклопентадиена (трицикло-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декадиена-3,8, ДЦПД) с целью получения ряда ди- и полифункциональных кислородсодержащих соединений. Их синтез может быть реализован в результате ряда последовательных превращений ДЦПД, где стадией, определяющей высокую эффективность направления в целом является процесс его гидрирования в дициклопентен на нанокатализаторах, а ключевое соединение – эпоксид дициклопентена, а, именно, 9-оксатетрацикло[5.3.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,10</sup>]ундекан.<sup>1</sup>

Удобным методом получения эпоксидов, нашедшим применение в промышленности, является окисление соответствующих олефинов органическими гидропероксидами. Однако этот метод требует использования дополнительного и дорогостоящего сырьевого источника. Поэтому в настоящей работе наряду с органическими гидропероксидами для получения эпоксида дициклопентена нами использовались альтернативные окисляющие агенты, такие как пероксид водорода, а так же кислород воздуха.



Дана оценка количественных показателей процесса получения эпоксида в зависимости от используемого метода окисления дициклопентена и условий его проведения. Получаемые согласно предложенному направлению кислородсодержащие соединения представляют интерес для производства композиционных материалов, в индустрии наносистем, полимерной химии, могут быть использованы в фармацевтическом синтезе (иммуномодуляторы) и при получении жидкокристаллических материалов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Антонова, Т.Н Новое направление превращения дициклопентадиена в кислородсодержащие соединения различной структуры / Антонова Т.Н Абрамов И.А.. Панченко А.В. Виноградова А.Г. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии – Москва. 2007. Т.3, С. 295

## ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ НОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

**Анциферов Е.А., Бегунов А.И., Бегунов А.А.**

*Национальный Исследовательский Иркутский государственный технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, begunov@istu.irk.ru*

Разработка нового способа производства алюминия остаётся одной из важнейших задач в металлургии лёгких металлов. Способ должен быть экологически чистым и в тоже время экономически выгодным.

Совместное выделение из водных растворов алюминия и водорода успешно реализовано в лабораторных условиях с использованием капяющего галлиевого катода [1-3]. На твёрдых катодах не удаётся достичь значительной электродной поляризации процессов разряда гидроксониевых ионов при возможно более низкой поляризации для разряда катионов алюминия.

Другим направлением является попытка создания низкотемпературного расплава в пределах 200-300 °С. Система, состоящая из гидроксидов натрия и калия, имеет температуру плавления в данном диапазоне. Проведённые экспериментальные исследования и термодинамические расчёты показали, что в расплаве щелочей образуются алюминаты натрия и калия ( $\gamma$ - $\text{NaAlO}_2$ ,  $\beta$ - $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ ,  $\text{KAlO}_2$ ,  $\text{K}_3\text{AlO}_3$ ), которые не растворяются и не диссоциируют в расплаве, при этом проведение электролиза становится невозможным [4].

Представлялась заманчивой возможностью использования электролита на основе  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  с рабочей температурой около 100 °С [5]. Однако, как оказалось, ни оксид, ни фторид алюминия в этой системе не растворяются. Если б даже удалось решить проблему растворения и диссоциации в этой системе соединений алюминия, металл гипотетически мог бы выделяться только в твёрдом виде. Для удаления его из электролизёра необходима было бы разгерметизация, связанная с поступлением в атмосферу огромных количеств HF, что недопустимо по экологическим соображениям.

Таким образом, рассмотренные системы представляются перспективными для решения поставленной задачи.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бегунов А.И. Патент 2138582 РФ, 1997.
2. Бегунов А.И. Цветные металлы, 2001, 5, 37.
3. Физическая химия водных растворов солей легких металлов. Под. общ. ред. А.И. Бегунова. - Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2006. – 228 с.
4. Бегунов А.И., Анциферов Е.А., Соболева А.А. Материалы Межд. научно-техн. конф. «Металлургия лёгких и тугоплавких металлов», 2008, Екатеринбург, УрГТУ-УПИ, С. 7-9.
5. Прикладная электрохимия. под ред. Н.Т. Кудрявцева. – М.: Химия, 1975. – 551с.

## ГРАНИЧНЫЙ РАДИУС ПЕРЕХОДА НАНОСОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА В МИКРОСОСТОЯНИЕ

**Апостолова Е.С., Тихонов А.П.**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская площадь, 9,  
e-mail: apostolova.elena7@gmail.com

Предложен метод оценки радиуса максимума размерного эффекта  $r_{\max}$  в термодинамических свойствах наносоостояния вещества на основе уравнения Кельвина и представлении о границе перехода в область микро-состояния при изменении свойства в  $\epsilon^2$  раз.<sup>1</sup> Значения  $r_{\max}$  (рисунок) хорошо согласуются с полученными из эмпирической зависимости размерного понижения температуры плавления наночастиц в  $\epsilon$  и  $\epsilon^2$  раз.

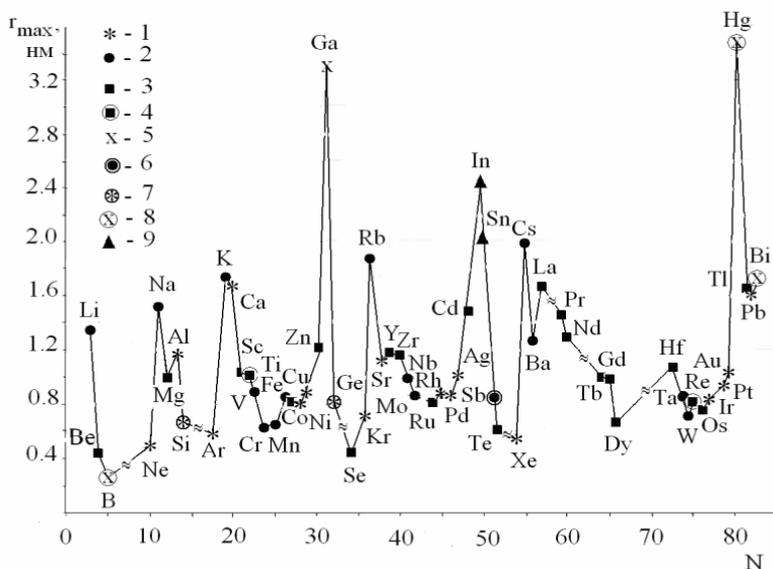


Рис. Периодическая зависимость радиуса максимального проявления размерного эффекта  $r_{\max}$  от номера элемента  $N$  и типа кристаллической решетки (1 - гранецентрированная кубическая, 2 - объемноцентрированная, 3- гексагональная, 4- гексагональная плотноупакованная, 5 - орторомбическая, 6 - ромбоэдрическая, 7 - тригональная, 8 - тетрагональная, 9 - кубическая алмазная) при температуре плавления

### ЛИТЕРАТУРА

1. Апостолова Е.С., Тихонов А.П. *Журн. Физ. Химии*, 2011, **85** (10), принято в печать.

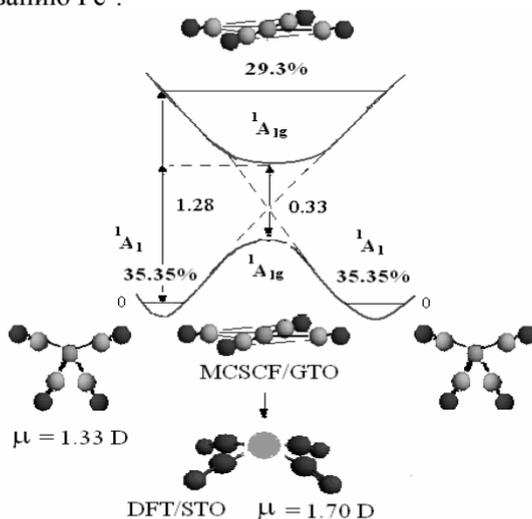
Работа по Госконтракту N 02.740.11.0142 «Новое поколение высокомолекулярных соединений (органического и элементоорганического строения), включая «смарт»-полимерные системы и наноконпозиционные материалы на их основе».

## СТРУКТУРНО НЕЖЕСТКАЯ $\text{Fe}(\text{CO})_4$ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НАНОКОМПОЗИТА $\text{Fe}^0$

Апостолова Е.С., Тихонов А.П.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская площадь, 9,  
e-mail: apostolova.elena7@gmail.com

В плазмохимическом методе наночастицы  $\text{Fe}^0$  образуются из  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :  ${}^1\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{CO})_9 \rightarrow \dots \rightarrow \text{Fe}^0$  через нестабильную  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , двухуровневую систему с избегнутым коническим пересечением, по расчетам MCSCF/TZV (DF) [ $2b_{2g}2e_{g_1}a_{2u}$ ]<sup>8</sup>,<sup>2</sup> препятствующую образованию  $\text{Fe}^0$ .<sup>3</sup>



Расчеты по нелокальной теории функционала плотности в поляризованном базисе STO TZ (NL-SCF/TZ(2P)) по программе Amsterdam-Density-Functional дают геометрию  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  в хорошем согласии с экспериментом по сверх-быстрой газовой электронографии<sup>4</sup> с понижением симметрии переходного состояния с  $D_{4h}$  до  $C_{4v}$  – структуры «зонтик»  ${}^1A_1$  со значительным дипольным моментом. Предпочтителен синтез  $\text{Fe}^0$  в полярном растворителе.

### REFERENCES

1. Apostolova E.S., Tikhonov A.P., Sendyurev O.A. *Rus. J. Coordination Chem.*, 2002, **28**, 38.
2. Apostolova E.S. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2006, **106**, 1225.
3. Apostolova E.S., Tikhonov A.P. *18<sup>th</sup> Int. Symp. on Plasma Chemistry*, 2007, Kyoto, 82.
4. Ihee H., Cao J., Zewail A.H., *Angewandte Chemie*, 2001, **40**, 1532.

## ШАХТНЫЕ ВОДЫ ЛИКВИДИРОВАННОЙ ШАХТЫ «НАГОРНАЯ» Г. ПАРТИЗАНСКА: СОСТАВ И ВОЗМОЖНОСТЬ ОЧИСТКИ

**Арефьева О.Д.<sup>а</sup>, Перфильев А.В.<sup>б</sup>, Гладких М.С.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Дальневосточный федеральный университет,  
ул. Суханова, 8, Владивосток 690950 (Россия)  
e-mail: arod@marbio.dvgu.ru

<sup>б</sup>Институт химии Дальневосточного отделения РАН,  
проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022 (Россия)

Выход шахтных вод на поверхность на ликвидированных самоза-топлением шахтах приводит к загрязнению близлежащих водоемов, почвы, растительного покрова. На сегодняшний день предложены различные методы и схемы очистки шахтных вод. Наибольшее применение нашли безреагентные схемы очистки шахтных вод с использованием различных фильтрующих материалов (цеолитов, аргиллитов). Фильтрующие загрузки, используемые на действующих очистных сооружениях, не всегда оказываются эффективными, поэтому ведется поиск новых фильтрующих материалов, обладающих механическим задерживанием твердых частиц и сорбционными свойствами. В работе<sup>1</sup> была показана возможность использования рисовой шелухи и ее золы для очистки шахтных вод на ликвидированной шахте «Углекаменская» г. Партизанска.

Настоящая работа посвящена исследованию химического состава шахтных вод на ликвидированной шахте «Нагорная» и возможности их очистки с помощью гидрофобизированных перлитов различных фракций.

Объектом исследования были шахтные воды, отобранные из приемника-накопителя очистных сооружений шахты «Нагорная».

Установлено, что шахтная вода по химическому составу является гидрокарбонатно-сульфатно-натриевой с высокой цветностью и перманганатной окисляемостью. По цветности и перманганатной окисляемости шахтная вода не удовлетворяет условиям выпуска сточных вод в водоемы хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного назначения.

Показано, что наиболее эффективным фильтрующим материалом для очистки шахтных вод от органических соединений является гидрофобизированный перлит мелких фракций.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Арефьева О.Д., Земнухова Л.А., Иванова М.А. *Экология и промышленность России*, **10**, 2010, 44.

## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ БАЗАЛЬТОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

**Арзамасцев С.В., Артеменко С.Е., Павлов В.В.**

*Энгельский технологический институт (филиал)  
Саратовского государственного технического университета  
413100, г. Энгельс пл. Свободы д. 17  
e-mail: xt@teccn.sstu.ru*

Промышленность композиционных материалов нуждается в недорогих и эффективных наполнителях, которыми могут служить имеющие широкое распространение на территории России базальты, отходы производств базальтового волокна и ваты, а также отработавшая срок базальтовая вата, подлежащая утилизации.

Доказана эффективность использования базальтовых материалов различной природы (базальтовых волокон, измельченной базальтовой ваты и базальта) для использования в качестве наполнителей различных термо- и реактопластичных полимерных матриц. Установлено, что поверхность базальтового наполнителя насыщена реакционноспособными активными кремний-кислородными центрами, образующими в процессе формирования структуры органоинеральные комплексы, служащие основой формирования упорядоченной структуры переходного слоя и высоких характеристик получаемого базальтопластика.

Показана взаимосвязь между природой базальтового наполнителя, структурой, размерами частиц, удельной площадью поверхности, размерами и объемом пор частиц и их влиянием на физико-механические характеристики композитов на основе различных полимерных матриц (эпоксидные, полиэфирные смолы, полиамид и др.).

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Basalt plastics - new materials for road construction /Artemenko S.E., S.V.Arzamastsev, Shatunov D.A., Vyazenzov A.A. //Fibre Chemistry .-2008 .- V.40, № 6 .-P.499-502
2. Композиционные строительные материалы с использованием базальтовой ваты /Василенко В.В., Синицына И.Н., Артеменко С.Е., Землянский А.А., Арзамасцев С.В. //Пластические массы .-2009 .- № 1-2 .-С.20-21
3. Базальтовое волокно как эффективный армирующий материал для дорожного строительства /Артеменко С.Е., Арзамасцев С.В., Шатунов Д.А. // Пластические массы .-2008 .- № 1 .-С.19-21

Работа выполнена по г/б НИР 10В.01.Н1Г/Б 01.2 Саратовского ГТУ.

## ТЕХНОЛОГИЯ ГИБРИДНЫХ ПКМ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОД-БАЗАЛЬТОВЫХ НИТЕЙ

Артеменко С.Е., Кадыкова Ю.А.

*Энгельсский технологический институт (филиал)  
Саратовского государственного технического университета  
г.Энгельс, Саратовская обл., пл.Свободы, 17, xt@techn.sstu.ru*

В технологии поликонденсационного наполнения полимерных композиционных материалов (ПКМ) использован принцип интеркаляций мономеров в структуру наполнителя с последующим синтезом полимерной матрицы непосредственно из мономеров в объеме наполнителя. В этих условиях обеспечивается равномерное распределение и повышенное содержание наполнителя в матрице, существенно облегчается процесс их совмещения, возрастает возможность физико-химического взаимодействия в полимеризующейся системе.

Одним из путей направленного регулирования свойств ПКМ является использование гибридных волокнистых наполнителей. Перспективно сочетание базальтовой (БН) и углеродной (УН) нитей, что может обеспечить резкое снижение стоимости углепластика (УП), повысить физико-механические показатели гибридных ПКМ и придать материалу специфические свойства. Применение гибридных наполнителей позволяет достигнуть эффекта синергизма в формировании ПКМ с необходимым комплексом свойств в соответствии с их функциональным назначением путем варьирования соотношения УН:БН. В пользу гибридных наполнителей свидетельствует и то, что стоимость ПКМ резко сокращается по сравнению с углепластиковыми, а физико-механические характеристики возрастают, приближаясь к более прочному УП.

Важным показателем таких материалов является высокая устойчивость к горению: кислородный индекс для угле-базальтопластика составляет 60%. При поджигании на воздухе образцы не поддерживают горения. Такие материалы относятся к трудногорючим. Эти свойства привносятся в структуру ПКМ также и фенолформальдегидной матрицей, которая относится к углеродообразующему материалу. По данным термогравиметрического анализа для ПКМ на основе УН и БН, а также для гибридных материалов потери массы вплоть до 1000<sup>0</sup>С незначительные и связаны, прежде всего, с деструкцией фенолформальдегидной смолы.

Видимо целесообразно ввести в практику гибридизацию УН с БН для производства менее ответственных изделий, в которых выгодно сочетаются структура, свойства и стоимость гибридных ПКМ.

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И УДЕЛЬНАЯ  
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ** **$\text{Bi}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{NbO}_7$  (M – Sm, Dy, Ho, Er, Ca, Ba)****Архипович И.А., Савина А.Л., Жук Н.А.***Сыктывкарский государственный университет,  
167001, Сыктывкар, Октябрьский проспект, 55, chem-bio@syktsu.ru*

В работе исследованы электрофизические свойства твердых растворов изо- и гетеровалентного замещения ниобата висмута. Образцы твердых растворов ниобата висмута  $\text{Bi}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{NbO}_7$  (M – Sm, Dy, Ho, Er) синтезированы керамическим методом в несколько этапов при температуре 900 °С - 1135 °С в течение 120 часов. Фазовый состав керамических образцов определен методом рентгенофазового анализа (ДРОН-4-13,  $\text{CuK}_\alpha$ ). Установлено, что твердые растворы  $\text{Bi}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{NbO}_7$  (M - Sm, Dy, Ho, Er, Ca) образуются при  $x \leq 0.1$ , барийсодержащие твердые растворы – при  $x \leq 0.01$ , и имеют структуру дефектного флюорита с параметром элементарной ячейки  $a = 5.479 \text{ \AA}$  (M-Ln),  $a = 5.465 \text{ \AA}$  (M-Ca).

Двухконтактным методом измерены емкость и тангенс диэлектрических потерь образцов твердых растворов в температурном интервале от 300 до 1000 К с использованием моста переменного тока – измерителя LCR MT 4090 ( $\omega = 100 \text{ Гц} - 200 \text{ кГц}$ ). Температурные зависимости удельной электропроводности твердых растворов аппроксимируются двумя линейными участками. В высокотемпературной области удельная электропроводность независимо от частоты поля растет, подчиняясь уравнению Аррениуса. В области низких температур значения электропроводности тем выше, чем больше частота поля. По значениям удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости твердые растворы, содержащие диспрозий, гольмий и эрбий, различаются незначительно.

Влияние замещения висмута на кальций исследовано на твердых растворах кубической и тетрагональной модификации. Установлено, что диэлектрическая проницаемость и удельная электропроводность практически не зависят от концентрации твердых растворов. Кальцийсодержащие твердые растворы тетрагональной модификации характеризуются большими значениями электрофизических характеристик по сравнению ниобатом висмута кубической модификации, и меньшими по сравнению с характеристиками тетрагональной модификации.

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОВ

Астахов Е.Ю.<sup>а</sup>, Колганов И.М.<sup>а</sup>, Клишпонт Э.Р.<sup>б</sup>,  
Калачева А.А.<sup>а,б</sup>, Царин П.Г.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> *Общество с ограниченной ответственностью “Экспресс-Эко”*  
249039 Обнинск Калужской обл., а/я 9086  
e-mail: ivankolganovobn@rambler.ru

<sup>б</sup> *Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”*  
Обнинский институт атомной энергетики  
249040 Обнинск Калужской обл., Студгородок, 1

Микро- и ультрафильтрационные мембраны из полиариленсульфонов (полисульфона и полиэфирсульфона), изготавливаемые методом фазового распада растворов полимеров, широко применяются в фармацевтике, пищевой промышленности, биотехнологии и водоподготовке.<sup>1</sup> Для улучшения смачиваемости изначально гидрофобных полиариленсульфонов в поливочный раствор вводят поливинилпирролидон (ПВП).<sup>2</sup> Однако, это может влиять не только на гидрофильность мембран, но и на термодинамику и кинетику фазового распада.

Авторами было проведено исследование введения ПВП различной молекулярной массы в растворы полиариленсульфонов. Мембраны, полученные из этих растворов двумя различными способами инверсии фаз, были охарактеризованы различными методами. Структура мембран определялась с помощью электронного микроскопа. Были измерены распределение пор по размерам, производительность по воде, физико-механические характеристики и степень задержания сывороточного альбумина (для ультрафильтрационных мембран). Остаточное содержание ПВП в мембранах после отмывки определялось, используя ИК-спектроскопию.

Было установлено, что введение высокомолекулярного ПВП ( $M_w = 1.3 \cdot 10^6$ ) в раствор полиэфирсульфона резко увеличивает вязкость раствора, что приводит к уменьшению размера пор и увеличению прочности образующихся мембран. Таким образом, полученные результаты следует учитывать при создании производства гидрофильных мембран.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию /Пер. с англ. под ред. Ю.П. Ямпольского, В.П. Дубяги. М.: Мир, 1999.
2. Wang H., Yu T., Zhao C., Du Q. *Fibers and Polymers*. 2009, **10**, 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия РМФП НТС, проект № 6390р/8974.

## УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПРИ СИНТЕЗЕ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

**Асташов А.Г., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Коровкина Н.Ф.,  
Литвинова И.С.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской  
академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 49,  
e-mail: alexey.astashov@gmail.com*

Плазменные процессы занимают одно из ведущих мест в производстве нанопорошков элементов и их неорганических соединений. Образование наночастиц в плазменном реакторе происходит в результате конденсации компонентов из газовой фазы. Осаждение полученных наночастиц происходит на поверхностях, ограничивающих высокотемпературный газодисперсный поток.

Формирование слоя наночастиц происходит при тепловом воздействии со стороны высокотемпературного газодисперсного потока. Эволюция наночастиц в слое определяется распределением температуры и временем существования слоя, а распределение температуры зависит от плотности потока массы осаждающихся наночастиц и от плотности теплового потока, проходящего через слой к охлаждаемой стенке.

Исследования проводились с использованием экспериментального плазменного реактора на основе электродугового плазмотрона мощностью до 20 кВт. В используемой конструкции реактора плазменная струя диаметром 6–10 мм истекает в цилиндрический реактор диаметром 200 мм.

Установлено, что распределение плотности теплового потока по длине реактора имеет максимум в области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора и находится в диапазоне 8–36 кВт/м<sup>2</sup>.

Распределение плотности потока массы осаждаемых частиц по длине реактора так же имеет максимум в области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора. Локальная плотность потока массы осаждающихся частиц на стенке реактора составляла 0,6–8 г/(м<sup>2</sup>·мин).

Средний размер частиц в слоях, осаждающихся на различных секциях реактора, был практически неизменен при заданных параметрах плазменного процесса для тугоплавких металлов (вольфрам). Для легкоплавких металлов (медь) зависимость имела экстремальный характер, изменяющийся с увеличением продолжительности процесса и, соответственно, толщины слоя, что определило повышение температуры в слое и увеличение размера частиц.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00462).

## СИНТЕЗ АЛКИЛАМИДОПРОПИЛБЕТАИНОВ

**Афанасьева А.Т.,<sup>а</sup> Куковинец О.С.,<sup>а</sup> Абдуллин М.И.,<sup>а</sup>  
Латыпова Д.Р.,<sup>б</sup> Докичев В.А.,<sup>б</sup> Харисов Р.Я.,<sup>б</sup> Телин А.Г.<sup>б</sup>**

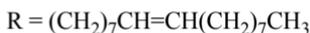
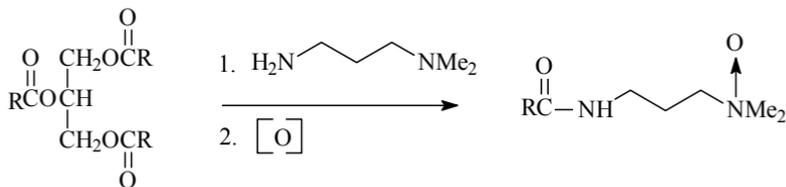
<sup>а</sup> ГОУ ВПО Башкирский государственный университет, 450074, Уфа, ул. Валиди, 32

<sup>б</sup> Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, 450054, Уфа, проспект Октября, 71,  
e-mail: hetcom@anrb.ru

<sup>б</sup> ООО «РН-УфаНИПИнефть», 450078, Уфа, ул. Революционная, 96/2

Применение кислотного состава на основе вязкоупругого поверхностно-активного вещества обеспечивает равномерную интенсификацию всего продуктивного интервала нефтяного пласта. В основе действия данных соединений лежит способность, в частности, алкиламидопропилбетаинов образовывать вязкоупругий гель в ходе реакции кислоты с карбонатной породой.<sup>1</sup>

В настоящей работе разработан новый каталитический метод синтеза N-[3-(диметиламино)пропил]олеоамида – базового промежуточного соединения для получения алкиламидопропилбетаинов. Так, взаимодействие оливкового масла или этилового эфира олеиновой кислоты с 3-(диметиламино)пропиламином в присутствии цеолитов фирмы «Fegak» (10 вес. %) при 120°C приводит к образованию целевого продукта с выходами 90 и 95% соответственно. При применении в качестве катализатора метилата или глицерата натрия выход не превышал 39%.



Окислением N-[3-(диметиламино)пропил]олеоамида H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в щелочных условиях получен N-оксид, на основе которого разработана перспективная для внедрения самоотклоняющаяся вязкоупругая кислотная система.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chang F. F., Qu Q., Miller M. J. *Patent 6399546 USA*, 2002.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Российской академии наук (программа фундаментальных исследований РАН "Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов" по направлению "Развитие методологии органического синтеза и создание соединений с ценными прикладными свойствами").

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРПЕНФЕНОЛОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПВХ-МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО И ПИЩЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Ахметханов Р.М.<sup>а</sup> Габитов И.Т.<sup>а</sup>, Колесов С.В.<sup>а</sup>,  
Чукичева И.Ю.<sup>б</sup>, Кучин А.В.<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>Башкирский государственный университет,  
450074, г. Уфа, ул. З. Валиди, 32*

*<sup>б</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН,  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48  
E-mail: rimasufa@rambler.ru*

При переработке ПВХ-композиций, в т.ч. нетоксичных, полимер подвергается воздействию высоких температур и интенсивных механических нагрузок. Для предотвращения термомеханической деструкции в композицию вводят различные стабилизирующие добавки в т.ч. стабилизаторы-антиоксиданты. Круг нетоксичных стабилизирующих добавок весьма узок и, главное они, как правило, являются соединениями с низкой стабилизирующей эффективностью. Это создает значительные проблемы при переработке нетоксичных композиций.

Большой научный и практический интерес из данного класса соединений в качестве потенциальных антиоксидантов представляют терпенфенолы относящихся к группе нетоксичных антиоксидантов [1].

Показано, что в условиях термоокислительной деструкции жесткого и пластифицированного ПВХ терпенфенолы эффективно ингибируют процесс элиминирования HCl. Стабилизирующая эффективность изученных терпенфенолов по уровню снижения скорости термоокислительного дегидрохлорирования пластифицированного ПВХ превосходит эффективность промышленного фенольного антиоксиданта - ионола. Максимальная эффективность терпенфенолов наблюдается при концентрации добавки 1,5-2,0 ммоль/моль ПВХ.

Обсуждаются полученные кинетические закономерности и механизм антиокислительного действия терпенфенолов при распаде жесткого и пластифицированного полимера.

Разработана рецептура пластифицированного ПВХ-материала медицинского и пищевого назначения с использованием в качестве стабилизатора-антиоксиданта 4-метил-2,6-изоборнилфенола. Изучены физико-механические показатели полученного пластифицированного полимерного пленочного материала.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. Российский хим. журнал, 2004, 3, 21.

## УДАЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ ИЗ РАСТВОРА ГИДРИРОВАННОГО БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

**Ауезов А.Б., Бижанов Ж.А., Токтасынов С.К.,  
Нуракышев А., Тюлегенов М.**

*ДГП НИИ новых химических технологий и материалов РГП  
Казахский национальный университет им. аль-Фараби,  
Алматы, Казахстан, e-mail: auyezov\_ali@mail.ru*

Для гидрирования бутадиен-нитрильного каучука (БНК) нами разработаны высоко активные и селективные мелкодисперсные низкопроцентные (0,3-1,0%) нанесенные на карбонат магния палладиевые катализаторы /1/. После окончания процесса гидрирования применение методов центрифугирования и фильтрации не устраняет темного цвета раствора каучука, что свидетельствует о присутствии в нем катализатора. Результаты анализа образцов гидрированного бутадиен-нитрильного каучука (ГБНК) с применением рентгенофлуоресцентного анализатора (РФА) показали, что содержание Pd в них составляет 120-500 ppm. С уменьшением концентрации палладия на носителе с 1,0 до 0,3% уменьшается и количество остаточного палладия в каучуке. На основании проведенных исследований сделан вывод, что часть активной фазы катализатора (и возможно, наиболее мелкие частицы катализатора) химически связываются с макромолекулами ГБНК и не могут быть отделены в процессе центрифугирования. Это связано с тем, что  $C\equiv N$  – группа в составе БНК обладает высоким сродством к палладию, в результате чего имеет место «отрыв» атомов Pd с поверхности носителя. Этому способствуют и межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия макромолекул БНК.

Для укрепления связи между металлом активной фазы и носителем нами были использованы методы модифицирования поверхности носителя некоторыми элементами VI группы (в частности, Mo), а также метод прокаливания катализатора /2/. Используемые методы позволяют существенно снизить остаточное содержание Pd в растворе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука, однако не исключают полностью присутствие Pd в каучуке. Остаточное содержание Pd в ГБНК после модифицирования молибденом и прокаливания по данным РФА составляет 120-200 ppm.

Полное удаление остаточных количеств катализатора из каучука потребовало применения специального способа. В основе известных способов лежит использование хелатирующего агента (тиомочевина, алкилбромид) для связывания палладия и экстрагирующего растворителя

(низшие спирты, ацетонитрил, перхлорэтилен) /3,4/. В результате проведенных нами исследований установлено, что добавление в раствор бутадиен-нитрильного каучука насыщенного раствора тиомочевины в метаноле (или этаноле), подкисленного соляной кислотой является эффективным способом удаления остаточного катализатора из гидрированного каучука. Результаты анализов образцов ГБНК очищенных указанным способом показали полное отсутствие палладия в каучуке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Патент № 1831802 СССР, 1992.
2. Евразийский Патент № 012190, 2009
2. Патент № 5281696 США, 1995
3. Патент № 4857632 США, 1989

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ $Tl_2Se-Tl_2Te-TlI(TlBr)$

Бабанлы Д.М., Аскерова С.В., Бабанлы И.М., Адыширинли Л.Т

*Бакинский Государственный Университет  
Баку, AZ 1148, ул.З.Халилова, 23, БГУ, \_Samira@rambler.ru*

Низкоомные полупроводники на основе халькогенидов и халькогалогенидов тяжелых металлов относятся к перспективным термоэлектрическим материалам. Варьирование состава и кристаллической структуры этих веществ открывает широкие возможности для улучшения их термоэлектрических свойств.

В работе представлены результаты физико-химического исследования систем  $Tl_2Se-Tl_2Te-TlI$  (А) и  $Tl_2Se-Tl_2Te-TlBr$  (Б) методами ДТА и РФА, а также измерением ЭДС концентрационных относительно таллиевого электрода цепей в интервале температур 300–430 К.

Сплавы для проведения экспериментов получали сплавлением в вакуумированных кварцевых ампулах предварительно синтезированных и идентифицированных исходных соединений с последующим гомогенизирующим отжигом при 600К в течение 800ч.

Построены некоторые политермические разрезы, изотермические разрезы при 600К и проекции поверхностей ликвидуса систем (А) и (Б).

Установлено, что обе системы являются квазитройными плоскостями соответствующих четверных систем и не имеют квазибинарных разрезов. Стабильными ниже солидуса являются разрезы  $Tl_5Se_2I-Tl_5Te_2I$  и  $Tl_5Se_2Br-Tl_5Te_2Br$ , которые характеризуются образованием непрерывных рядов твердых растворов ( $\gamma$ -фаза) с тетрагональной структурой типа  $Tl_5Te_3$  (Пр.гр. I4/mcm). Области гомогенности  $\gamma$ -фазы значительно выходит за пределы указанных разрезов в сторону боковой системы  $Tl_2Se-Tl_2Te$  и образуют непрерывные полосы шириной 25–30 мол%. Области гомогенности  $Tl_2Se$  ( $\alpha$ ) и  $Tl_2Te$  ( $\beta$ ), а также гетерогенные области  $\alpha+\gamma$ ,  $\beta+\gamma$  и  $\alpha+\beta+\gamma$  расположены вдоль граничной системы  $Tl_2Se-Tl_2Te$  и содержат не более 5–8 мол%  $TlBr(TlI)$ .

Поверхности ликвидуса систем (А) и (Б) состоят из двух основных полей, отвечающих первичной кристаллизации  $\gamma$ -фазы и  $TlBr(TlI)$ . Поля первичной кристаллизации  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз вырождены у боковой системы  $Tl_2Se-Tl_2Te$ . В обеих системах имеется широкое поле расслаивания двух жидких фаз, обусловленное проникновением соответствующих областей граничных систем  $TlBr-Tl_2Te$  и  $TlI-Tl_2Te$  вглубь концентрационного треугольника.

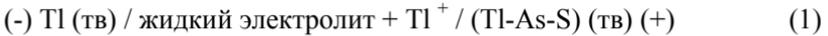
## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $Tl_2S-As_2S_3-S$ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОАРСЕНИТОВ ТАЛЛИЯ

**Бабанлы М.Б., Ильяслы Т.М., Мурадова Г.В., Машадиева Л.Ф.**

*Бакинский Государственный Университет Баку, AZ 1148, ул.З.Халилова, 23,  
БГУ, Babanly\_mb@rambler.ru*

Тиоарсениды таллия являются ценными функциональными материалами, обладающими полупроводниковыми, фотоэлектрическими, акусто-оптическими и др. свойствами как в кристаллическом, так и в стеклообразном состояниях. Для разработки методов и оптимизации условий направленного синтеза и выращивания монокристаллов этих соединений необходимы надежные данные о фазовых равновесиях и фундаментальных термодинамических функциях системы  $Tl-As-S$ .

В данной работе представлены результаты комплексного изучения фазовых равновесий и термодинамических свойств системы  $Tl-As-S$  в области составов  $Tl_2S-As_2S_3-S$  методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных цепей типа



в интервале 300-380 К. В цепях (1) в качестве электролита был использован глицириновый раствор  $KCl$  с добавлением  $TlCl$ , а в качестве правых электродов – преварительно синтезированные равновесные сплавы системы  $Tl_2S-As_2S_3-S$ .

Построены  $T-x-y$  диаграмма указанной системы, ее различные вертикальные сечения и изотермическое сечение при 300 К. Определены поля первичной кристаллизации фаз, типы и координаты невариантных равновесий. Подтверждено существование только четырех ( $Tl_3AsS_4$ ,  $TlAs_3S_5$ ,  $TlAsS_2$  и  $Tl_3AsS_3$ ) из указанных в литературе девяти тройных соединений.

Из данных измерений ЭДС цепей (1) вычислены парциальные термодинамические функции таллия в сплавах. На основании диаграммы твердофазовых равновесий установлены реакции потенциалообразования, с помощью которых вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии вышеуказанных тройных соединений (таблица).

Соединение	$-\Delta_f G^0(298K)$	$-\Delta_f H^0(298K)$	$S^0(298K)$ ,
	кДж/моль		Дж/(моль·К)
$Tl_3AsS_4$	227,1±1,4	255,3±3,1	260±8
$TlAs_3S_5$	195,9±1,6	200,1±3,7	314±10
$TlAsS_2$	103,2±1,3	106,2±2,2	152±5
$Tl_3AsS_3$	210,7±1,4	221,9±3,1	286±11

## ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

**Базарева Е.А.**

*Тверской государственный университет*

*170003, г.Тверь, Садовый пер. 35*

*e-mail: bazareva\_86@mail.ru*

Процесс получения композитов с использованием в качестве активного компонента магнитострикционных сплавов связан с совмещением полярного наполнителя с гидрофобным полимерным связующим и его эффективность определяется взаимодействием частиц наполнителя с полимерной средой.

В данной работе представлены результаты исследований по получению магнитоуправляемого композиционного материала на основе кремнийорганического блоксополимера «Лестосил СМ» и наполнителя феррита стронция  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ . Для улучшения совместимости наполнителя с полимером и равномерности его распределения проводили адсорбционное модифицирование с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве модификаторов были выбраны анионный ПАВ –лаурилсульфат натрия, и катионный –цетилипиридиний бромид. Адсорбцию проводили из водных растворов. Анализ изотерм адсорбции свидетельствует о росте адсорбционной способности исследованных ПАВ с увеличением длины радикала. О характере взаимодействия исследованных ПАВ с поверхностью феррита стронция судили по десорбции ПАВ; во всех случаях после десорбции на поверхности наполнителя оставался прочно удерживаемый хемосорбированный слой ПАВ, сообщающий поверхности гидрофобные свойства, причем из всех исследованных ПАВ лаурилсульфат натрия,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  прочнее удерживался на поверхности феррита стронция. Гидрофобные свойства модифицированного феррита стронция подтверждены качественной пробой на избирательное смачивание смесью толуола с водой.

Устойчивость системы содержащей 2-5% масс. наполнителя оценивали методом измерения светопропускания. Система с модифицированным наполнителем (лаурилсульфат натрия) была в 2 раза устойчивее по сравнению с контрольной.

На основе проведенных исследований были получены оптимальные условия модифицирования наполнителя и компонентный состав системы для получения композита: 40% - ный толуольный раствор лестосила и 5% масс. модифицированного феррита стронция. Композит получали заливочным методом.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ  
ОКСИДНЫХ ФАЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ  
НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА И БОРА**

**Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г.**

*Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047,*

*Улан-Удэ, Сахьяновой, 6*

*E-mail: [jbaз@binm.bscnet.ru](mailto:jbaз@binm.bscnet.ru)*

Впервые проведено комплексное физико-химическое исследование большой группы систем на основе молибдатов s-, d- и f-элементов в различных сочетаниях. Выращены монокристаллы и расшифрованы структуры представителей 12 групп двойных и тройных молибдатов. На основе выявленных взаимосвязей состав-структура-свойства в ряду полученных соединений показана перспективность создания на их основе полифункциональных материалов:

1. представители отдельных структурных типов  $M_5RA(MoO_4)_6$ ,  $MRA_{0.5}(MoO_4)_3$  и  $M_2RA_2(MoO_4)_{6.5}$  ( $R = p.z.э., Al, Cr, Fe, In, Sc, Bi; A = Zr, Hf$ ) обладают ионной проводимостью, благодаря которой они могут найти применение как твердые электролиты и как элементы сенсорных устройств;

2. на основе боратов щелочных и щелочноземельных элементов разработан термолуминофор с высокими излучательными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-32714а, № 08-08-00958а и № 11-03-00867) и гранта президиума РАН №7.15

## ПОЛУЧЕНИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ИЗ ОКСИДНОГО СЫРЬЯ СПОСОБОМ ВНЕПЕЧНОГО ГОРЕНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ

**Байдельдинова А.Н., Ксандопуло Г.И., Айнабаев А.М., Архипов М.П.**

*Институт проблем горения,  
Казахстан, 050012 Алматы, ул. Богенбай батыра, 172; abaid@inbox.ru*

Разработан внепечной способ извлечения металлов из низкоконцентрированного природного и техногенного сырья, основанный на инициировании экзотермических реакций, имеющий целью получение беспримесных металлических сплавов, специальных керамических материалов с повышенными прочностными и тепловыми характеристиками за счет воздействия центробежного ускорения.

Теоретическое описание физико-химических процессов, протекающих в закрытом реакторе, вращающемся с высокой угловой скоростью, основывается на представлениях об осаждении капель восстановленного металла в вязкой среде расплавленного шлака в соответствии с уравнением Адамара-Рыбчинского и на проникновении их в уплотненную центробежными силами сыпучую смесь исходных компонентов. Увеличение центробежного ускорения способствует росту скорости перемещения плотных частиц расплава и осаждению более мелких капель. Проникновение горячего расплава в пространство между частицами непрореагировавших веществ способствует образованию множественных очагов воспламенения и повышению тепловыделения в единицу времени.

В результате происходит снижение нижнего концентрационного предела горения и увеличение выхода восстановленного металла с образованием компактного слитка. За счет этого появляется возможность извлечения редких элементов из разбавленных смесей и бедных сырьевых материалов без использования флюсов и других дополнительных компонентов, загрязняющих конечные продукты синтеза. Так предел горения разбавленной смеси на основе оксида молибдена изменяется от 33,6% Мо в исходной шихте в условиях естественной гравитации до 24,4% при 1000 об./мин. и до 16,8 % при 3000 об./мин. При горении оксида никеля концентрационные пределы в аналогичных условиях имеют значения, соответственно: 46,9 % Ni, 35,2%; 26,0%.

Экономические показатели технологического процесса улучшаются за счет образования в шлаке керамических материалов, обладающих высокой термической и химической стойкостью, хорошими абразивными свойствами – корунда и твердых растворов на его основе, шпинелей, муллита и др. Получен искусственный минерал состава  $\text{NiO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$ , который испытан в качестве голубого пигмента для декорирования керамики.

## ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА ЭФИРОВ КИСЛОТ ФОСФОРА НА МИЦЕЛЛЫ МЕТОДОМ МУРН

**Бакеева Р.<sup>а</sup>, Тейксейра Ж.<sup>б</sup>, Куклин А.<sup>с</sup>, Вахитова О.<sup>а</sup>, Сопин В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> Казанский государственный технологический университет, ул. К.Маркса, 68,  
Казань, Россия. E-mail: bakееva@kstu.ru

<sup>б</sup> Лаборатория Leon Brillouin (CEA/CNRS), Франция

<sup>с</sup> Объединенный Институт ядерных исследований, Дубна, Россия

Известно, что мицеллы цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) являются нанореакторами для реакций гидролиза различных субстратов, в том числе эфиров кислот тетракоординированного фосфора. Они ускоряют скорость гидролиза в 1000 и более раз. Одной из причин этого является концентрирование реагентов в мицеллах. При изменении субстратов обратное влияние – изменение самих мицеллярных нанореакторов под действием субстратов игнорируется. Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) является полезным методом для изучения вариаций размера и формы мицелл.

В этом сообщении мы представляем результаты изучения эффекта О-диметил-О-4-нитрофенилдиметилтиофосфата ( $S_1$ ) и О-октил-О-4-нитрофенилхлорметилфосфоната ( $S_2$ ) на мицеллы в системе ЦТАБ + NaOD+D<sub>2</sub>O.

Мы показали, что при малых концентрациях  $S_1$  и  $S_2$  ( $10^{-5}$ - $10^{-4}$  моль/л), структура мицелл ЦТАБ не меняется. При больших концентрациях  $S_1$  (до  $10^{-1}$  моль/л), радиус сферических мицелл увеличивается в результате сольубилизации субстрата. Степень сольубилизации, определенная как отношение объема сольюта к единице объема невозмущенного ядра равна 0,616.

Рост концентрации  $S_2$ , до  $10^{-2}$  моль/л, ведет к разрушению мицелл. В этом случае МУРН – кривые демонстрируют отсутствие организации, и интенсивность рассеивания уменьшается до вклада от флуктуации концентрации. Корреляционная длина, вычисленная с использованием уравнения Ornstein-Zernike равна 65 Å.

Таким образом, добавление субстрата  $S_1$  в мицеллы СТАВ/NaOH приводит к росту размера сферических мицелл, тогда как добавление другого субстрата с длинным радикалом (октил-) разрушает мицеллярные агрегаты.

## ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ МАНГАНИТА ЛЮТЕЦИЯ НА ВОЗДУХЕ

**Балакирев В.Ф., Федорова О.М., Голиков Ю.В.**

*ИМЕТ УрО РАН, г.Екатеринбург, ул.Амундсена, 101, e-mail: vfbal@mail.ru*

На основе рентгенофазового анализа гомогенных твердых растворов и гетерогенных композиций с брутто-формулой  $\text{Lu}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $0,90 \leq x \leq 1,16$ ;  $\Delta x = 0,02$ ), полученных керамическим синтезом на воздухе в интервале температур  $900\text{--}1400^\circ\text{C}$ , определены границы растворимости оксидов  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{LuMn}_2\text{O}_5$  в манганите лютеция  $\text{LuMnO}_3$ . Установлено, что растворимость  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  в  $\text{LuMnO}_3$  во всем исследованном интервале температур с точностью до ошибки эксперимента остается неизменной и соответствует составу  $\text{Lu}_{1,03}\text{Mn}_{0,97}\text{O}_3$ . Исходя из особенностей кристаллической структуры  $\text{LuMnO}_3$  эта растворимость может быть обусловлена образованием вакансий в подрешетке марганца твердого раствора  $\text{Lu}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  при  $x < 1$  и неразрывно связанной с этим по условиям электронейтральности кислородной нестехиометрией раствора. Кристаллическую структуру раствора при этом можно описать кристаллохимической формулой:  $(\text{Lu}^{3+}) \left[ \text{Mn} \frac{3+}{2-x} \text{V} \frac{\text{Mn}}{2(1-x)} \right] \left\{ \text{O} \frac{2-}{3} \text{V} \frac{\text{O}}{3(1-x)} \right\}$ ,

где в круглых скобках – катионы в подрешетке лютеция, в квадратных – марганца, в фигурных – кислорода;  $\text{V}^{\text{Mn}}$ ,  $\text{V}^{\text{O}}$  – вакансии в подрешетке марганца и кислорода соответственно. Растворимость  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  в  $\text{LuMnO}_3$  существенно превышает таковую для  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Она также остается неизменной в пределах ошибки эксперимента в интервале температур  $995\text{--}1400^\circ\text{C}$  несмотря на полиморфное превращение  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  при  $1172^\circ\text{C}$ . Предельный состав гомогенного твердого раствора –  $\text{Lu}_{0,91}\text{Mn}_{1,09}\text{O}_3$ . Эта растворимость может быть обусловлена диспропорционированием трехвалентного марганца по реакции  $2\text{Mn}^{3+} = \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$  с последующим размещением катионов двухвалентного марганца в подрешетке лютеция. Кристаллохимическая формула при этом:  $(\text{Lu} \frac{3+}{2-x} \text{Mn} \frac{2+}{x-1}) [\text{Mn} \frac{3+}{2-x} \text{Mn} \frac{4+}{x-1}] \left\{ \text{O} \frac{2-}{3} \right\}$ .

При температуре  $995 \pm 5^\circ\text{C}$  на воздухе реализуется моновариантное равновесие  $\text{LuMn}_2\text{O}_5 = 1,031\text{Lu}_{0,91}\text{Mn}_{1,09}\text{O}_3 + 0,2360\text{Mn}_3\text{O}_4 + 0,2972\text{O}_2$

Ниже  $995 \pm 5^\circ\text{C}$  в равновесии сосуществуют  $\text{LuMn}_2\text{O}_5$  и твердый раствор  $\text{Lu}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ . Последний с понижением температуры обедняется марганцем и при  $900^\circ\text{C}$  соответствует составу  $\text{Lu}_{0,97}\text{Mn}_{1,03}\text{O}_3$ .

Работа выполнена в рамках проекта Президиума РАН № 7 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», на оборудовании ЦКП «Урал-М».

**КОМПОЗИТЫ И ПОКРЫТИЯ СО СТЕКЛОВИДНОЙ МАТРИЦЕЙ****Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В.**

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2  
inbankov@isc1.nw.ru*

В таких областях техники, как энергетика, металлургия, космонавтика существует потребность в новых материалах, способных работать в экстремальных условиях эксплуатации – при высоких температурах, в агрессивных средах и при эрозионных воздействиях. Одним из путей решения этой задачи является формирование на поверхности конструкционных материалов функциональных защитных покрытий.

Среди термостойких и жаростойких покрытий, обеспечивающих защиту материалов в окислительных средах при температурах выше 1200 °С весьма эффективны композиционные стеклокерамические покрытия, состоящие из стеклообразной матрицы и тугоплавкого наполнителя. К достоинствам стеклокерамических покрытий относится возможность широкого варьирования составов, что позволяет получать материалы с заданными свойствами, в которых используются лучшие качества компонентов. Расплав стекломатрицы обеспечивает смачивание частиц наполнителя и подложки, снижение пористости материала и залечивание дефектов. Рассматриваются подходы к формированию стеклокерамических материалов и покрытий нового поколения.

Стеклообразующий расплав может быть получен либо путём варки из шихты, либо реакционным путём в процессе формирования покрытия, либо с использованием золь-гель технологии. Рассмотрены физико-химические процессы при формировании жаростойких покрытий, их стабильность при эксплуатации. Особое внимание уделено капсулированию тугоплавких соединений стеклообразующим расплавом, образующимся в процессе формирования покрытия.

Приведены примеры получения уплотняющих и упрочняющих покрытий на высокопористые материалы на основе оксидов кремния, алюминия и магния. Показаны подходы к формированию защитных покрытий на карбиде титана, графите и углеродных материалах. Разработана широкая гамма высокотемпературных стеклокерамических материалов и покрытий: жаростойких, термостойких, эрозионностойких, с высокой излучательной способностью, химически стойких и электроизолирующих для эксплуатации до 1600 °С на воздухе.

Работа проводится при финансовой поддержке ОХНМ № 02 ОХ

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ И ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{TiO}_2$ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Баранчиков А.Е.<sup>1</sup>, Япрыщев А.Д.<sup>2</sup>, Иванов В.К.<sup>1</sup>, Третьяков Ю.Д.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Учреждение Российской Академии Наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 31

<sup>2</sup> Московский Государственный Университет, Факультет наук о материалах, 119991, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 73, e-mail: schwarts@mail.ru

Результаты работ по фотоэлектрохимическому разложению воды на поверхности нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  инициировали значительный научный интерес к изучению фотокаталитических свойств диоксида титана. Высокая фотокаталитическая активность данного материала делает его также весьма перспективным для создания фотоэлектрических ячеек гретцелевского типа – нового класса фотоэлектрических преобразователей. Необходимо отметить, что полупроводниковый электрод в таких устройствах должен обладать высокой удельной поверхностью (10-200 м<sup>2</sup>/г), поскольку процессы переноса заряда осуществляются через слой красителя, находящимся непосредственно на поверхности полупроводника.

Целью настоящей работы являлось выявление количественной корреляции типа: «параметры синтеза» – «физико-химические свойства» – «фотокаталитические свойства» и получение наноразмерных оксидных материалов на основе  $\text{TiO}_2$  с высокой фотокаталитической активностью для создания прототипов фотоэлектрических ячеек гретцелевского типа.

В ходе работы гидротермальным и гидротермально-микроволновым методом из серноокислых и азотнокислых растворов сульфата титанила синтезированы нанокристаллические порошки диоксида титана с размером частиц 10-100 нм. Определено влияние основных параметров гидротермального синтеза, включая состав прекурсоров и продолжительность обработки, на микроморфологию, физико-химические свойства и фотокаталитическую активность нанокристаллического диоксида титана.

С использованием полученных нанопорошков сконструированы прототипы фотоэлектрических ячеек, для которых были определены электрохимические характеристики.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 10-03-01187.

## ВВЕДЕНИЕ ФТАЛИДСОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТОВ В СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛАЦЕТАТА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

**Батгалов Э.М., Крайкин В.А., Седова Э.А., Гизатуллин Ф.Ф., Колесов С.В.**

*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,  
г. Уфа, пр. Октября, 71. e-mail: batt@anrb.ru*

При исследовании полимеризации ММА и стирола в присутствии пероксида бензоила и ряда псевдомоно(ди)хлорангидридов о-кетокислот было показано<sup>1</sup> вхождение в полимерную цепь фрагментов дихлорангидрида, полученного на основе флуорена, содержащего подвижные атомы водорода (по которым, скорее всего, протекает его взаимодействие с растущим макрорадикалом).

Ранее авторами настоящего сообщения были предприняты попытки введения в макромолекулы ПММА фрагментов псевдомоно(ди)хлорангидридов о-кетокислот при фотополимеризации ММА. Было показано, что таким способом в полимерную цепь можно внедрить не более двух фталидных групп.

С целью увеличения (и регулирования) количества фталидных групп, вводимых в полимерную цепь, нами проведена работа по прививке винилацетата к полиметилметакрилату с последующим гидролизом ацетатных групп и реакцией с псевдомоно(ди)хлорангидридами о-кетокислот. Установлено, что содержание фталидных групп в привитом сополимере можно регулировать, изменяя концентрацию привитого к ПММА поливинилацетата. Показано, что концентрация фталидных групп в таком привитом сополимере существенно выше, чем в ПММА, полученном фотополимеризацией ММА в присутствии соответствующих псевдомоно(ди)хлорангидридов о-кетокислот. Для доказательства вхождения фталидсодержащих фрагментов в полимерную цепь использовали ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопию, а для их количественного определения – спектрофотометрию окрашенных сернокислотных растворов привитых сополимеров, очищенных многократным переосаждением.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Пузин, А. Е. Егоров, Е. А. Хатченко, Г. А. Кириллов, Р. Х. Кудашев, В. А. Крайкин. //Высокомолекулярные соединения. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1461-1471.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП Научные и научно-педагогические кадры инновационной России. Госконтракт № 0120.0 801443.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕПИ ПРИ НЕОБРАТИМОЙ ИНТЕРБИПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

**Батушвили М.Р., Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю., Каминский В.А.**

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН,  
117393, Москва, Профсоюзная 70, kuznets@ispm.ru*

Разработана удобная методика математического моделирования процесса необратимой интербиополиконденсации при различном введении сомономеров (А, В) и интермономера в реакционную систему (одновременное, последовательное, введение порциями, с постоянной скоростью, и т.д.). По сравнению с ранее известным подходом - поиском аналитического решения задачи [1] - методика позволяет с большой экономией времени для заданного набора констант скоростей реакций для первого и второго мономера, первой и второй групп интермономера рассчитывать для каждого момента времени коэффициент композиционной неоднородности цепи по известному соотношению

$$K_M = \frac{P_{ab}}{P_{ab} + 2P_{aa}} + \frac{P_{ab}}{P_{ab} + 2P_{bb}}$$

где  $P_{aa}$ ,  $P_{bb}$ ,  $P_{ab}$  содержание диад соответственно  $aa$ ,  $bb$ ,  $ab$ .

Кроме того, можно легко получать данные об изменении концентраций реакционных групп, изменении степени полимеризации. Методика заключается в составлении системы кинетических дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций реакционных групп и диад по ходу процесса и численное решение указанной системы с использованием компьютерного пакета MAPLE 10. Результаты расчетов отображаются в виде графиков изменения соответствующих параметров во времени.

Установлено, что предложенная модель применима для описания микроструктуры сополиимидов, полученных в каталитически активной среде [2] - расплаве бензойной кислоты.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Васнев В.А., Кучанов С.И., *Успехи химии* 1973 **42** 1020.
- [2] Kuznetsov, A.A., et al. *High Performance Polymers* 2007 **19** 711.

## ПРИМЕНЕНИЕ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

**Батырбеков Е.О., Исмаилова А.Б., Умерзакова М.Б., Жубанов Б.А.**

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, 050010, Казахстан, Алматы,  
ул. Валиханова, 106 e-mail: erkeshбатырбеков@mail.ru*

Актуальной проблемой современной полимерной химии и фармацевтической технологии является разработка новых нано- и микрома- териалов, предназначенных для контролируемого высвобождения ле- карственных веществ. Такие Системы Доставки лекарств широко применяются в различных областях биотехнологии, хроматографии, биохимической диагностике и медицине. Среди природных полисахар- идов, используемых в качестве носителей, значительный интерес представляет альгиновая кислота и ее производные.

Целью настоящей работы является оценка альгинатных нано- и микрочастиц в качестве носителей для контролируемого высвобожде- ния лекарственных веществ. Микрочастицы получали следующим об- разом: на первой стадии растворяли лекарства в 2,5%-ном растворе альгината натрия, затем полученный раствор фильтровали и через шприц капали в раствор 0,1 М хлорида кальция при постоянной ско- рости каплепадения 1,0 мл/мин. В результате получали микрочастицы альгината кальция, содержащие иммобилизованные лекарства. Изуче- но взаимодействие лекарств с альгинатом натрия с точки зрения тер- модинамического поведения. Процесс связывания оценивали с помо- щью метода равновесного диализа, константу связывания рассчитыва- ли из уравнения Клотца. Полученные данные показали существование электростатического и гидрофобного взаимодействия между лекарст- вами и полисахаридом. Изучено высвобождение препаратов в модель- ные биологические среды при 37°C. Установлена корреляция между скоростью релиза и параметрами связывания. Показано, что дозиро- ванный выход происходит в течение 5-7 дней в зависимости от соот- ношения манурановых/ гулурановых звеньев в полимере, concentra- ции, pH раствора и соотношения компонентов. Обнаружено, что релиз соответствует Фиковской диффузии и прямо пропорционален корню квадратному от времени. После непродолжительного времени (65-90 мин), происходит быстрое высвобождения лекарства в течение корот- кого промежутка времени по так называемому эффекту «взрыва». Данные медико-биологических и клинических испытаний показали преимущества применения полимерных альгинатных микрочастиц по сравнению с низкомолекулярными лекарствами.

## РАЗРАБОТКА НОВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ

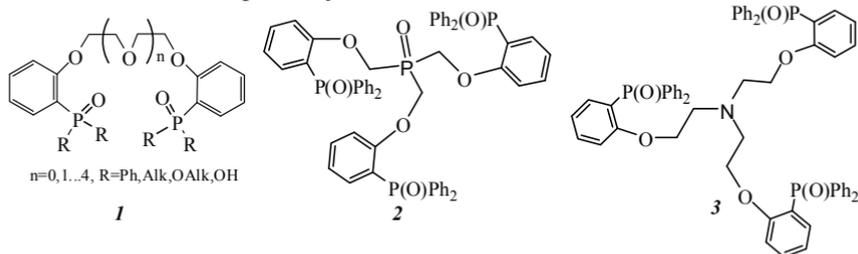
**Баулин В.Е.,<sup>1,3</sup> Коваленко О.В.,<sup>1</sup> Усолкин А.Н.,<sup>2</sup>  
Баулин Д.В.,<sup>1</sup> Цивадзе А.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119991 Москва Ленинский проспект, 31-4,  
e-mail: mager1988@gmail.com

<sup>2</sup> ФГУП «ПО Маяк» 456780 г. Озерск Челябинская область,

<sup>3</sup> Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432 Черноголовка, Северный проезд 1.

Создание и исследование свойств новых высокоселективных сорбционных материалов для экстракционно-хроматографического концентрирования разделения радионуклидов является актуальной задачей. Такие материалы используются при решении ряда аналитических, технологических и медицинских задач. Перспективными компонентами таких сорбентов являются фосфорилсодержащие ациклические аналоги краун-эфиров (поданды), которые синтетически доступны, обладают низкой токсичностью ( $LD_{50} \geq 2000$  мг/кг), высоким сродством к полимерным материалам и в ряде случаев уникальной комплексообразующей способностью по отношению радионуклидам.



На основе фосфорилподандов **1-3** кислотного и нейтрального типа получен ряд импрегнированных сорбентов. В качестве матрицы использовали сополимеры стирола с дивинилбензолом (размер частиц 40-250 мкм, площадью поверхности 800-1000 м<sup>2</sup>/г). Методом экстракционной хроматографии из азотнокислых растворов определены параметры и условия сорбции и десорбции U, Th, Np, Pu, Mo и Tc. По своим сорбционным и стоимостным характеристикам разработанные сорбенты могут конкурировать с зарубежными аналогами, например продукцией «Eichrom Technologies Inc.»

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты №№ 11-03-00509\_а и 11-03-00589\_а.

## СИНТЕЗ, ИК-СПЕКТРЫ, ИОН-СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ 1,5-БИС[2-(ДИОКСИФОСФОРИЛ)ФЕНОКСИ]-3-ОКСАПЕНТАНА

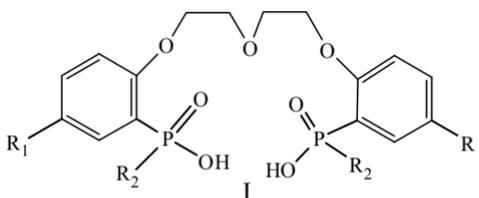
Баулин В.Е.,<sup>1,2</sup> Миначева Л.Х.,<sup>1,3</sup> Иванова И.С.,<sup>1,3</sup> Пятова Е.Н.,<sup>2,3</sup>  
Коваленко О.В.,<sup>1</sup> Цивадзе А.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект 31. e-mail: isivanova@mail.ru

<sup>2</sup> Институт физиологически активных веществ РАН, 142432 Черноголовка, Северный проезд 1.

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект 31.

Впервые изучены комплексообразующие и ионоселективные свойства ряда фосфорилсодержащих подандов (I) - производных дифосфоновых кислот.



На основании совокупности данных ИК-спектроскопии, ДТА и результатов РСА установлено, что фосфорилподанды кислотного типа в свободном состоянии образуют кристаллогидраты переменного состава. Получены монокристаллы и проведен РСА как некоторых фосфорилподандов, так и их комплексов с катионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{UO}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . Проведено сравнительное описание изменения конформационных состояний фосфорилподанда при образовании комплексов.

Исследована возможность использования фосфорилподандов I в качестве активных компонентов пластифицированных мембран для ионоселективных электродов. Определены электроаналитические параметры ИСЭ и коэффициенты потенциометрической селективности. Разработан состав мембран ионоселективных электродов для аналитического определения катионов  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в водных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»

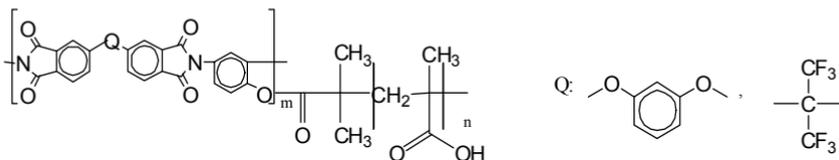
## РЕГУЛЯРНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИИМИД-GRAFT-ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

Бауман М.А., Мелешко Т.К., Ильгач Д.М., Якиманский А.В.

Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук,  
199004, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр. 31

E-mail: meleshko@hq.macro.ru

Разработан новый метод синтеза регулярно привитых сополимеров с полиимидной основной цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты:



На первой стадии синтезировали мультицентровые полиимидные инициаторы ATRP со степенью функционализации иницирующими группами  $\sim 100$  мол.%. Затем получали полиимид-*graft*-поли-*трет*-бутилметакрилат контролируемой радикальной полимеризацией *трет*-бутилметакрилата на полиимидном инициаторе в присутствии комплексов одновалентной меди с 2,2'-бипиридилем. Полученные сополимеры охарактеризованы с помощью ЯМР-, ИК-спектроскопии, молекулярно-массовые характеристики были изучены методом ЭЖХ. Показано, что рост боковых цепей происходит практически от каждой иницирующей группы макроинициатора, а получаемые сополимеры являются регулярно привитыми.

На последней стадии синтеза путем протонолиза проведена конверсия боковых цепей поли-*трет*-бутилметакрилата в полиметакриловую кислоту. Контроль за ходом процесса осуществляли с помощью ИК-, ЯМР- спектроскопии. Наилучший результат получен при использовании трифторуксусной кислоты в качестве кислотного агента.

Полученная полиимид-*graft*-полиметакриловая кислота может быть использована как полианион в процессах ионной сборки мультислойных структур, а также в качестве субстрата для ковалентного присоединения хромофорных групп с целью получения новых нелинейных оптических полимерных материалов.

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ АНТИФРИКЦИОННОГО И ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ. МОДИФИКАЦИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

**Бахарева В.Е., Лишевич И.В., Саргсян А.С.**

*ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», Россия, 191015, Санкт-Петербург,  
ул. Шпалерная, д. 49, mail@crism.ru*

Необходимость создания теплостойких антифрикционных и электроизоляционных полимерных композиционных материалов (ПКМ) обусловлена требованиями современного машиностроения. Характеристики этих ПКМ во многом определяют эксплуатационную надежность, экологическую чистоту и конкурентоспособность судового машиностроения, энергомашиностроения, электротехнической промышленности, например судовых механизмов, гидротурбин, насосов, арматуры, электрических машин – тяговых электродвигателей, турбогенераторов, трансформаторов, ограничителей перенапряжения и др.

ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» созданы и внедрены в промышленность новые высокопрочные экологически чистые, не требующие масляной смазки, антифрикционные углепластики трех классов: эпоксидные, фенольные и полигетероариленовые. Эти материалы превосходят в 10-20 раз по прочности и износостойкости традиционные полимерные антифрикционные материалы, характеризуются размерной стабильностью, вибростойкостью, ударостойкостью, способностью надежно работать при воздействии динамических нагрузок и высоких гидростатических давлениях практически с любой смазкой (вода, в том числе перегретая до 200°C, кислоты, щелочи, масла, гидравлические жидкости и др.) и с контртелами из различных материалов (стали, бронзы, титановые сплавы, керамики и др.).

Улучшение триботехнических свойств антифрикционных углепластиков достигается модификацией полимерной матрицы и углеродных волокон на молекулярном, нано- и макроуровнях, а также введением дополнительных структурных элементов (нано- и микромодификаторов). На конкретных примерах показана эффективность модификации на различных масштабных уровнях.

Значительное внимание уделено теплостойким углепластикам и электроизоляционным стеклопластикам с рабочей температурой 200°C. Такая высокая теплостойкость обеспечивается за счет применения в качестве матрицы ПКМ полигетероариленов, в частности полифениленсульфида. Приведены результаты триботехнических, прочностных и диэлектрических испытаний при температурах до 280°C.

## СОПОЛИМЕРЫ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ, ОБЛАДАЮЩИЕ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ

Бахтина Г. Д., Кострюкова Ю. В., Кочнов А. Б.,  
Новаков И. А., Устинова К. С.

Волгоградский государственный технический университет,  
400131, Волгоград, проспект им. В. И. Ленина, 28  
e-mail: bachtina@vstu.ru

Олигоэфирмалеинатфталатные и винилэфирные смолы широко используются в качестве связующих при получении полимерных композиционных материалов, применяемых в строительстве, судостроении, для изготовления химического оборудования и в других областях. Для снижения горючести данных материалов осуществлена модификация связующих сополимеризацией ненасыщенной полиэфирной смолы марки ПН-609-21М и винилэфирной смолы марки DION 9300 (содержание брома 16,2 %) с перспективными фосфорсодержащими метакрилатами (ФМ), основные компоненты которых имеют следующее строение:



где R:  $CH_3$ ,  $CH_2Cl$ ,  $C_6H_5O$ .

Установлено, что сополимеризация активно протекает как при нагревании, так и при комнатной температуре в присутствии окислительно-восстановительных иницирующих систем: пероксид метилэтилкетона – октоат кобальта – триацетилацетонат марганца (МОК-1) и гидропероксид изопропилбензола – нафтенат кобальта (НК-2) – МОК-1. Физико-механические показатели сополимеров находятся на уровне отвержденных немодифицированных связующих. Сополимеры ФМ с винилэфирной смолой имеют более низкое водопоглощение по сравнению с сополимерами ненасыщенной полиэфирной смолы, однако уступают им по теплостойкости.

Для получения сополимеров, имеющих кислородный индекс 30-32 %, в композицию с бромсодержащей винилэфирной смолой DION 9300 в зависимости от природы мономеров необходимо ввести 20-30 % масс. ФМ. Эти сополимеры, как и отвержденная винилэфирная смола, характеризуются высоким дымообразованием при горении. Снижение горючести стеклопластиков со связующим на основе ненасыщенной полиэфирной смолы требует введения в его состав не менее 30 % масс. ФМ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Новаков, И.А., Бахтина Г.Д., Кочнов А.Б., Ветютнева Ю.В., Аникина Т.А., Шокова С.А. *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева)*, 2009, **53**, № 4, 35-40.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СИНТЕЗА КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЕВЫХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

Баянова Е.А.<sup>а</sup>, Рахимова О.В.<sup>а</sup>, Семов М.П.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический  
университет "ЛЭТИ"

имени В.И. Ульянова (Ленина)

197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26  
e-mail: mad.scientist@mail.ru

Одной из перспективных оксидных систем для получения материалов волоконной оптики является  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ . Образующиеся в процессе синтеза кислород-дефицитные центры придают fotocувствительность германосиликатным световодам, которая увеличивается с ростом концентрации диоксида германия в сердцевине оптического волокна<sup>1</sup>.

Преимуществом получения прекурсоров для волоконной оптики по золь-гель технологии является высокая химическая однородность продуктов, обусловленная сополиконденсацией, что позволяет вводить германий в кремниевую матрицу в широких концентрационных пределах и уменьшающая время гелеобразования.

Наибольший интерес для изучения представляют начальные стадии процесса поликонденсации кремния и германия, определяющие конечные свойства получаемых материалов. За основу методики определения кремния и германия в совместном присутствии была выбрана классическая индикаторная реакция кремнезема и германия с молибдатом аммония (молибдатная реакция), протекающая с образованием молибденовых гетерополианионов (ГПА)<sup>2</sup>.

Концентрационные вклады кремния и германия будут определяться по разнице кинетических параметров: константы образования  $\beta$ -кремнемолибденового аниона ( $k_{\text{обр}}=2,7 \text{ мин}^{-1}$ )<sup>3</sup> и константы изомерного перехода германий-молибденового комплекса ( $k_{\beta \rightarrow \alpha}=0,067 \text{ мин}^{-1}$ ), рассчитанной в ходе предварительных экспериментов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев С.А., Медведков О.И., Королев И.Г., Дианов Е.М. Фотон-Экспресс, 2004, **6**, 163-183.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965. – 979 с.
3. В. И.Рахимов, О.В. Рахимова, М.П. Сёмов, М.А. Шильникова. ДАН, 1998, Т. 360, **2**, 220–223.

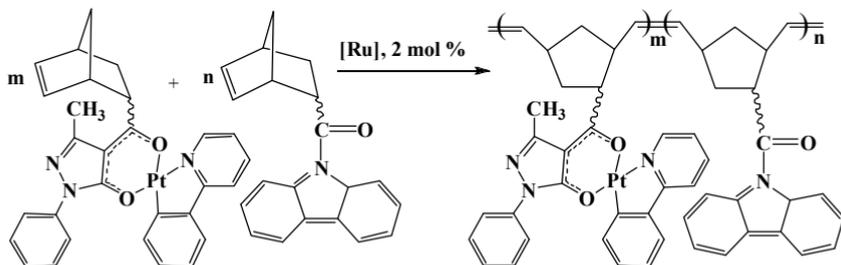
Работа выполнена при финансовой поддержке НИР СПбГУ 01201052803 (рег. № 12.0.105.2010, Россия).

## ПЛАТИНАСОДЕРЖАЩИЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ НОРБОРНЕНОВ. СИНТЕЗ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

**Беганцова Ю.Е., Бочкарев Л.Н., Малышева И.П., Абакумов Г.А.**

Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН  
Российская федерация, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Троицына, 49  
E-mail: bega@iomc.ras.ru

Сополимеры, содержащие в боковых цепях карбазольные фрагменты и фосоресцентные комплексы Pt(II), синтезированы метатезисной сополимеризацией функционализированных норборненов с использованием катализатора Граббса третьего поколения:



$n : m = 5; 8; 15; 39; 70$

$[Ru] = [(H_2IMes)(3-Br-py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$

Синтез сополимеров проводился с использованием как *экзо*-, так и *эндо*-изомеров карбазолсодержащего мономера. Все полученные сополимеры обладают интенсивной фотолюминесценцией. Эмиссионные полосы относятся к смешанным LC- и MLCT-переходам в платиновых люминесцентных звеньях ( $\lambda_{max}^{em} = 490$  и  $522$  нм). Относительный квантовый выход сополимеров (дегазированный раствор  $CH_2Cl_2$ , комнатная температура), полученных с участием *экзо*-изомера, возрастает в диапазоне 3.7 - 22.8 % с уменьшением содержания платиносодержащих звеньев в полимерной цепи. Молекулярно-массовое распределение сополимеров зависит как от типа исходного карбазолсодержащего мономера (*экзо*, *эндо*), так и от содержания платиновых звеньев в полимерной цепи.

**СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА  
МЕТАЛЛООКСИДНЫХ АЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ КОНТАКТАХ****Белов В.В.,<sup>а</sup> Сова С.Б.,<sup>а</sup> Пирогова Л.Н.,<sup>а</sup> Голосман Е.З.,<sup>б</sup>  
Круглова М.А.,<sup>б</sup> Трошина В.А.,<sup>б</sup> Нечуговский А.И.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», 49005, Днепрпетровск, проспект Гагарина, 8,  
e-mail: bvv1956@rambler.ru

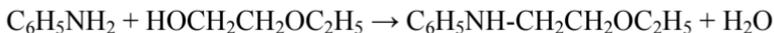
<sup>б</sup>ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», 301660, Новомосковск, улица Связи, 10,  
e-mail: evgholosman@yandex.ru

Амины и нитрилы, как известно, относятся к важным продуктам органического синтеза с широким спектром практического применения.

Данная работа посвящена исследованию возможности использования металлооксидных катализаторов на алюмокальциевой (цементной) основе, применяемых, прежде всего, в процессе низкотемпературной конверсии СО водяным паром, по новому назначению – в парофазном гидро- и дегидроаминировании соединений, содержащих гидроксильную группу.

Эксперимент проводился в реакторе проточного типа при атмосферном давлении с предварительными сушкой и активацией катализаторов.

Выявлены перспективные контакты для синтеза N-(2-этоксиптил)-анилина (I) по реакции:



и алифатических нитрилов реакцией:



Изучено влияние температуры, количества водорода и времени контакта, установлены побочные реакции, приводящие к снижению селективности по целевым продуктам.

Найдены условия, позволяющие получить (I) с выходом до 82%.<sup>1-2</sup>

Установлена высокая эффективность медьцинкцементных катализаторов в получении нитрилов из алифатических спиртов (C<sub>6</sub> – C<sub>10</sub>) - на уровне и выше известных контактов для данного процесса.<sup>3-4</sup>

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Белов В.В., Сова С.Б., Яценко Т.М. и др. *Вопросы химии и химической технологии*, 2008, **1**, 60.
2. Белов В.В., Марков В.И., Сова С.Б. и др. *Вопросы химии и химической технологии*, 2008, **3**, 28.
3. Белов В.В., Марков В.И., Сова С.Б. и др. *Вопросы химии и химической технологии*, 2010, **2**, 23.
4. Белов В.В., Марков В.И., Сова С.Б. и др. *Патент 92433 Украины*, 2010.

Работа выполнена при поддержке Минобразования и науки Украины, тема 0109U001255.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧАСТИЦ В ГИДРОЗОЛЕ УООН И ОБРАЗОВАНИЕ В НЕМ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ

**Белова И.А., Гродский А.С.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская пл., д.9,  
e-mail:irinabelova@yandex.ru*

Ранее [1] были рассмотрены методы синтеза и агрегативная устойчивость гидрозоля оксогидроксида иттрия. Для этого золя характерна высокая склонность к образованию пространственных структур, даже в отсутствие электролитов. Так структурная сетка в золе УООН возникает непосредственно в процессе его концентрирования, в результате чего вязкость системы резко возрастает. Это ограничивает возможность достижения высоких концентраций.

В связи с этим были проведены реологические исследования, направленные на выявление причин и закономерностей образования в золе УООН структуры, а также определение ее прочности. Кривые течения и эффективной вязкости структурированных зелей получали с помощью реометра AR – 550 фирмы TA Instruments.

Установлено, что полученные реологические зависимости являются типичными для слабоструктурированных дисперсных систем. Образование таких структур в гидрозоле УООН наблюдается при невысокой концентрации дисперсной фазы – 22 г/л (в пересчете на  $Y_2O_3$ ).

Проведенные исследования показали, что максимально возможная концентрация золя составляет 75 г/л и такая структурированная система также является тиксотропной. Последнее указывает на обратимый характер связей возникающих между частицами оксогидроксида иттрия. После снятия сдвигового напряжения межчастичные контакты быстро восстанавливаются (в течение 20 мин).

В отсутствие электролитов образование пространственных структур в золе, скорее всего, связано с наличием на поверхности частиц УООН развитых гидратированных гель-слоев, состоящих из полимерных форм иттрия [1] и возникновением между ними водородных связей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Белова И.А., Киенская К.И., Гродский А.С., Назаров В.В. *Коллоид. журн.*, 2008, **70**, № 5, 601.

Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы 2009-2011» проекта РНП 2.1.1.9317.

## СИНТЕЗ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА ИЗ ОРТО-ХЛОРАНИЛИНА И БУТИЛКСАНТОГЕНАТА КАЛИЯ

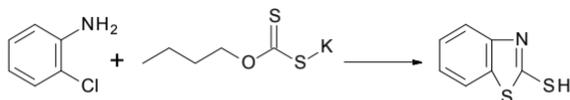
Бескопыльный А.М., Авдеев С. А.

Волгоградский филиал Учреждения Российской академии наук Института Катализа им. Г. К. Борескова СО РАН  
400097 Волгоград, ул. 40 лет ВЛКСМ, 63,  
e-mail: avdeevsergey@rambler.ru

2- Меркаптобензтиазол (каптакс) является давно известным и применяемым в промышленности ускорителем вулканизации.

Известно большое число способов синтеза 2-меркаптобензтиазола. Все эти способы подразумевают использование в качестве реагента и растворителя- сероуглерода, высокотоксичного и пожароопасного соединения, а также высоких температур (до 300<sup>0</sup>С) и давления (до 150 атм).

Нами был изучен метод синтеза 2-меркаптобензтиазола из орто-хлоранилина и бутилксантогената калия по следующей схеме:



**Таблица. Сравнение выхода 2-меркаптобензтиазола при использовании различных условий проведения реакции**

№	Условия проведения реакции (температура, время реакции)	Мольное соотношение орто-хлоранилин: бутилксантогенат калия	Растворитель	Выход, %
1	140-150 <sup>0</sup> С, 13 ч	1:3	ДМСО	70
2	140-150 <sup>0</sup> С, 20 ч	1:3	ДМСО	63
3	140-150 <sup>0</sup> С, 13 ч	1:2	ДМСО	20
4	140-150 <sup>0</sup> С, 22 ч	1:3	ДМАА	50

Как видно из таблицы, оптимальным способом синтеза 2-меркаптобензтиазола является использование следующих условий: мольное соотношение орто-хлоранилин: бутилксантогенат калия=1:3, растворитель- диметилсульфоксид (ДМСО), температура синтеза- 140-150<sup>0</sup>С, время реакции- 13 часов.

## УЛЬТРАТОНКИЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ НЕТКАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА ИЗ РАСПЛАВА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

**Белоусов С.И.**

*Федеральное государственное унитарное предприятие  
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова",  
Москва, пер. Обуха д.3-1.12, стр.6,  
sergeybelousov@mtu-net.ru*

Современные наукоемкие технологии основаны на разработке научных принципов создания и получения новых материалов. Одним из видов таких материалов являются функциональные полимерные нановолокнистые нетканые материалы. Авторами предложен способ получения нановолокнистых нетканых материалов и пористых нанопленок электроформованием из расплава смесей полимеров.<sup>1</sup> Технология заключается: - в предварительном смешении в расплаве двух полимеров, - электроформование нетканого полотна, - приемка на коллектор, - селективная отмывка одного из компонентов смеси. В результате остается второй полимер в виде или пучка нановолокон или непрерывных взаимопереплетенных нановолокон – пористых пленок, коаксиальных трубчатых волокон. Размер микрофибрилл составляет несколько нанометров и зависит от реологических свойств компонентов, условий течения, температуры и т.д. Конкретный вид конечной структуры определяется в значительной степени соотношением компонентов в исходной смеси. Использование технологии получения изделий из расплава смесей полимеров с использованием электростатического способа формования позволяет создавать и выпускать большой ассортимент материалов с новыми функциональными свойствами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Белоусов С.И., Праздничный А.М., Шепелев А.Д., Будыка А.К., Рыкунов В.А., Быкова И.В. *Патент 82625 РФ*, 2009.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-00235

## ПОЛУЧЕНИЕ СМАЗОЧНОЙ КОМПОЗИЦИИ НАПОЛНЕННОЙ НАНОУГЛЕРОДАМИ

**Беляев В.Н.**

*ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая 1, e-mail: tmp-bti@ya.ru*

Одним из эффективных и экономически целесообразных способов повышения трибологических свойств смазочных масел является применение твердофазных присадок в виде алмазоуглеродных порошков детонационного синтеза.

В настоящее время существует ряд антифрикционных присадок на основе масляной матрицы и алмазоуглеродного порошка с размером первичных частиц  $1 \div 10$  нм [1–3], причем алмазоуглеродный порошок в основном находится в виде агрегатов размером до 200 нм [4].

В ОАО «ФНПЦ «Алтай» разработан способ создания смазочных композиций с различной дисперсностью наполнителя, который обеспечивает максимально эффективное влияние присадки на процесс трения не только варьированием концентрации ультрадисперсных материалов, но и применением кластеров частиц с фиксированным диапазоном размеров. Особенность разработанного способа заключается и в том, что помимо получения требуемого размера частиц в масляной композиции, обеспечивается перераспределение алмазной и неалмазной фаз в обрабатываемом материале. Анализ размера дисперсных фаз, а также анализ перераспределения углерода и алмаза по фракциям позволяют сделать вывод о том, что абразивные свойства проявляют алмазные кластеры, находящиеся в смеси с псевдографитовыми углеродными структурами в соотношении 25:75. Тонкие фракции детонационных углеродов, состоящие из алмазных частиц в луковичной оболочке, обеспечивают повышение трибологических характеристик коммерческих масел. При этом, чем выше доля алмазной составляющей и меньше размер кластеров, тем выше седиментационная стабильность композиции и лучше её трибологические свойства.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Международная заявка 89/00249, кл. С 10 М 125/02, 1991.
2. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение / В.Ю. Долматов. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. – 344 с.
3. Патент №2042711 (РФ).
4. Патент №2225879 (РФ).

## ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ИЗНОСО- И КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TiN/Ti/CrN МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

**Бережко А.И., Прудников И.С., Быстров Р.Ю.**

*ФГУП ЦНИИ КМ «ПРОМЕТЕЙ» г. Санкт-Петербург, 191015, ул. Шпалерная 49,  
(812)274-12-01, victorm@crism.ru*

Показана возможность формирования многослойных наноструктурированных износо- и коррозионностойких покрытий на основе системы TiN/Ti/CrN методом магнетронного напыления с использованием трёх отдельно управляемых магнетронов на постоянном токе. Создание наноструктурированного состояния в многослойных покрытиях базируется на возможности использования наноразмерных частиц (размером до 100 нм) или наноструктурированных композиций [TiN/Ti], [CrN/Ti], в которых имеет место кластерное образование, определяющее основные функциональные возможности материала. Это является основным принципом, положенным в основу разработки. Установлены закономерности изменений структурно-фазовых характеристик, микротвёрдости  $H_{\mu}$  покрытий TiN/Ti/CrN получаемых при изменении параметров рабочей среды ( $P_{N_2(Ar)}$ , мощности магнетронов) и степени испарения исходных материалов. Изучены трибологические характеристики наноструктурированного износо- и коррозионностойкого покрытия на основе системы TiN/Ti/CrN и проведено сравнение с покрытием TiN.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Береснев В.М. Влияние многокомпонентных и многослойных покрытий на процессы трения и износа // Физическая инженерия поверхности. – 2004. – Т.2, №4.
2. Береснев В.М. Вакуумно-дуговые многослойные покрытия // Физическая инженерия поверхности. – 2005. – Т.3, №1-2.
3. Белоус В.А., Павлов В.С., Сафонов В.И., Марков П.И. Ионно-плазменные методы осаждения покрытий. Метод атомно-ионного распыления. Москва, 1988. с.48.
4. А.С.1267819, СССР. МКИ С23С 14/00. Способ нанесения покрытий в вакууме. Белоус В.А., Павлов В.С. и др. 1986. N40.

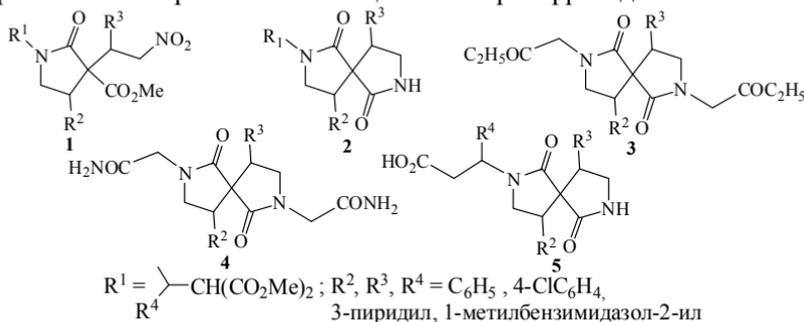
## НОВЫЕ СПИРОАНАЛОГИ ПИРАЦЕТАМА

**Берестовицкая В.М., Васильева О.С., Остроглядов Е.С.**

*Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена,  
наб. р. Мойки, д. 48, Санкт-Петербург, 191186, Россия,  
e-mail: kohrgpu@yandex.ru*

Пирролидоновый цикл является ключевым фармакофором в составе заменителей плазмы крови поливинилпирролидонов, композиции пироглутаминовой кислоты и  $\alpha$ -пирролидона, улучшающей мозговое кровообращение, ноотропных препаратов пирацетам и его фенильного аналога карфедона (разработчик РГПУ им. А.И.Герцена).

Нами осуществлён синтез оригинальных представителей пирролидонов ряда **1**, дальнейшая трансформация которых (гидрирование, сопровождающееся внутримолекулярной гетероциклизацией) приводит к спиросочленённым пирролидонам **2**. Их алкилирование этилмоноклорацетатом в суперосновных средах и последующее аминирование полученных дизэфиров **3** приводит к арил(гетерил)содержащим спироаналогам пирацетам **4**. Кислотным гидролизом арил(гетерил)-3,3'-спиропирролидонов **2** получена серия новых N-карбокситилзамещённых спиропирролидонов **5**.



Строение всех вновь синтезированных соединений надёжно доказано комплексом методов ИК, ЯМР<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии с привлечением данных <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMQC, HMBC экспериментов. Методом рентгеноструктурного анализа изучена тонкая структура и определена абсолютная конфигурация диастереомеров спиропирролидонов **2** на примере представителя с  $R^1 = H$ ,  $R^2 = \text{фенил}$ ,  $R^3 = 1\text{-метилбензимидазол-2-ил}$ .

Все синтезированные ряды потенциально биологически активных соединений **1-5**, и в первую очередь спироаналогов пирацетам **4**, являются перспективными кандидатами для создания на их основе новых лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Санкт-Петербурга [ПСП № 10517]

## РАЗРАБОТКА ПЛАЗМЕННО-КРИОГЕННОГО СИНТЕЗА НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ CALS

Бессарабов А.М.,<sup>а</sup> Иванов М.Я.,<sup>б</sup> Кочетыгов А.Л.,<sup>а</sup> Квасюк А.В.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов  
и особо чистых химических веществ (ФГУП «ИРЕА»), Москва, 107076,  
Богородский вал 3, e-mail: a.kochetygov@mail.ru

<sup>б</sup>LOHR PLASMA, France, Hangenbieten, 67980, 29 rue du 14 Juillet,  
e-mail: vertra\_ag@yahoo.fr

Проведенные нами исследования направлены на возрождение отечественной плазмохимии, с целью создания промышленного производства нанопорошков.<sup>1</sup> Известно, что плазма позволяет получать различный уровень структурных состояний. Но трудности реализации данных состояний всегда упирались в необходимость их мгновенной фиксации. Однако, это возможно лишь в криогенных струях водорода, азота, кислорода, аргона, гелия и др. Используемые ранее реакторы были лишены подобной возможности.<sup>2</sup> Создание нового класса криогенных плазмохимических технологий является целью данной работы.

В качестве объекта исследования нами выбран нанодисперсный кремний, широко использующийся для решения важнейших фундаментальных и прикладных задач в наиболее наукоемких и инновационных областях российской экономики. Для синтеза этого материала из силана перспективно применение низкотемпературной плазмы с криогенной закалкой, позволяющей получать монодисперсные нанопорошки. Термодинамические исследования показали, что в температурном диапазоне начиная от 3000 К кремний существует в парообразном состоянии. Но предпочтительной областью для подготовки конденсированной смеси является температура выше 4000 К, когда исчезает полимерное состояние SiH<sub>2</sub> и SiH.

Разработка криогенных плазмохимических нанотехнологий проводилась на основе наиболее перспективной системы компьютерной поддержки – CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support). На основе концепции CALS проведены необходимые научные и проектные работы, создана типовая структура конструкторской документации универсальной плазмохимической установки и т.д.<sup>3</sup>

### ЛИТЕРАТУРА

1. Bessarabov A., Menshutina N., Ivanov M., Kochetygov A. *8th International Nanotechnology Symposium - New Ideas for Industry*. 2010, Dresden, 147.
2. Alyakin A.A., Sandu R.A., Kochetygov A.L., Bessarabov A.M. *The Second Nanotechnology International Forum*. 2009, Moscow, 427.
3. Бессарабов А.М., Иванов М.Я., Квасюк А.В. *Инженерная физика*. 2009, **12**, 31.

## АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ДЕФОРМАЦИИ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**Бессонова Н.П., Конохова Е.В., Коробко А.П., Крашенинников С.В.,**

**Чвалун С.Н.**

*ФГУП НИФХИ им Л.Я.Карпова, 105064, Москва, ул. Воронцово поле, 10,  
e-mail: besson@cc.nifhi.ac.ru*

Изучено влияние малых количеств (0.05-10 мас.%) алмазоподобных наночастиц (УДА) на физико-механические свойства низкокристаллических этилен-октеновых сополимеров (ЭОС)  $d = 0.861$  и  $0.885$  г/см<sup>3</sup>. Такие системы можно рассматривать как полимерные сетки, где кристаллиты являются физическими узлами. Ранее<sup>1</sup> показано, что УДА хорошо распределяются в матрице ЭОС, приводя к повышению деформационно-прочностных характеристик с максимумами при низком содержании УДА, повышению скорости кристаллизации и степени кристалличности матрицы. Для анализа механизма деформации нанокompозитов, а также эффектов повышения механических параметров при малом содержании УДА были использованы модельные представления, основанные на статистической теории высокоэластичности. Учитывая одноуровневый характер деформации исследуемых систем, его анализ проведен с использованием двух известных в настоящее время моделей: модели Ховарда<sup>2</sup> с учетом негауссовой статистики макромолекул при больших деформациях и ограниченной растяжимости и модель "slip-links", рассматривающая плотности скользящих узлов и стабильных зацеплений<sup>3</sup>. Аппроксимация экспериментальных данных в рамках обеих моделей выявила хорошо выраженные экстремумы в области малого содержания УДА на концентрационных зависимостях числа сегментов между узлами связей и модуля упругости (в модели Ховарда) и на зависимостях плотностей лабильных и стабильных узлов (в модели slip-links), что подтверждает зародышеобразующее действие УДА. При этом, относительное увеличение плотности узлов обоих типов в максимумах для нанокompозитов с более кристаллической матрицей (ЭОС-0.885) в несколько раз ниже, чем для композитов с ЭОС-0.861.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Korobko A.P., Bessonova N.P., Krashenninikov S.V., Konyukhova E.V., Drozd S.N., Chvalun S.N. // *Diamond and Related materials*, 2007, v.16, № 12, P.2141.
2. Haward R.N, Thackray G.// *Proc.R.Soc.Lond*, 1968, v.303, P.453
3. Doi и Edwards Ball R. C.; Doi M.; Edwards S. F.; Warner M.// *Polymer*, 1981, v.22, P.1010

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-00709-а

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОЭФИРНОГО ПЛАСТИФИКАТОРА В ПОЛЕ МВИ

**Богачева Т.М.<sup>а</sup>, Лианкумович А.Г.<sup>а</sup>, Ахмедьянова Р.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Казанский государственный технологический университет,  
420015, Казань, ул.Карла Маркса, 68  
e-mail: tatkanight@mail.ru

В качестве катализатора этерификации терефталевой кислоты в поле МВИ смесью спиртов – моноэтиленгликоля (МЭГ) и 2-этилгексанола (2-ЭГ) – использовали тетрабутоксититан (ТБТ). Для исследования влияния концентрации ТБТ на протекание реакции провели серию опытов при следующих равных условиях: соотношение реагентов ТФК:МЭГ:2-ЭГ=1:1:2 моль, мощность СВЧ-установки 525 Вт, температура синтеза 150-160 °С, и различной концентрации ТБТ: [ТБТ], моль/л = 0,021 (0,6%); 0,045 (1,3%); 0,068 (2,0%).

По кинетическим кривым видно, что для проведения реакции этерификации ТФК оптимальной является концентрация 0,045 моль/л (рис.1, б), т.к. дальнейшее увеличение концентрации катализатора не приводит к увеличению скорости реакции (рис. 1, в).

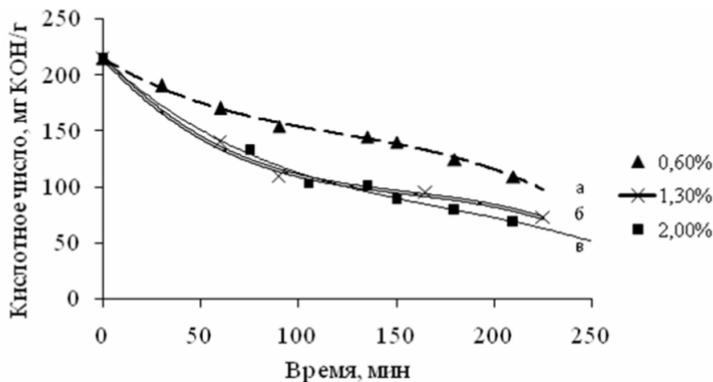


Рис. 1. Влияние концентрации катализатора ТБТ на скорость протекания реакции

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г., ГК № 14.740.11.0383.

## НЕИОННЫЕ ПАВ В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

**Богданова С.А., Эбель А.О., Саутина Н.В., Барabanов В.П.**

*Казанский государственный технологический университет  
Казань, 420015, ул.К.Маркса, 68, e-mail: polyswet@mail.ru*

Современное производство и переработка полимерных материалов во многом определяются межфазными явлениями – адсорбцией, адгезией, смачиванием, растеканием. Перспективными добавками для направленного регулирования межфазных процессов являются неионные ПАВ. Они могут быть введены в жидкие олигомеры на стадии синтеза или модифицируют поверхность полимеров при нанесении из растворов. Тем не менее, механизм формирования поверхности полимеров в присутствии неионных ПАВ изучен недостаточно. Направления наших исследований в области «внешней» и «внутренней» модификации поверхности :

- влияние свободной поверхностной энергии полимеров и ее компонентов на смачивание и адсорбционные процессы;
- влияние структуры ПАВ на взаимодействие с поверхностью;
- кинетика формирования поверхностного слоя жидких олигомеров в присутствии неионных ПАВ и их смесей;
- улучшение смачивающей способности олигомеров и их адгезионного взаимодействия с различными субстратами;
- выявление роли степени оксиэтилирования неионных ПАВ в широком спектре свойств олигомеров и полимерных материалов .

Исследовалось более 50 поверхностно-активных соединений– оксиэтилированные производные алкилфенолов, высших жирных кислот, спиртов ,аминов и имидов, кремнийорганические ПАВ. Эпоксидные смолы и простые трехфункциональные олигоэфиры использовались в качестве жидких олигомерных систем. Установлена взаимосвязь между увеличением полярной цепи и поверхностной активностью неионных ПАВ в олигомерах. Показано, что зависимость смачивающей способности, вязкости, поверхностного натяжения олигомеров от степени оксиэтилирования носит нелинейный характер, связанный с конформационными превращениями в молекулах аддуктов оксида этилена. Найдены оптимальные соотношения между поверхностными энергетическими характеристиками полимеров и коллоидно-химическими свойствами водных растворов ПАВ в процессах смачивания и модификации поверхностных свойств полимеров. Полученные результаты были использованы для разработки коллоидно-химических основ управления межфазными явлениями в полимерных композиционных материалах.

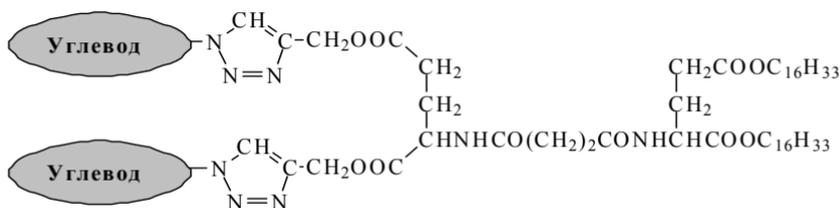
## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА БИАНТЕННЫХ АМФИФИЛОВ НА ОСНОВЕ D-ГАЛАКТОЗЫ, D-ЛАКТОЗЫ И D-МАННОЗЫ

**Большебородова А.К., Себякин Ю.Л.**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им.М.В.Ломоносова, 119571, г.Москва, пр-т Вернадского, д.86,  
с-221@yandex.ru*

Несмотря на огромную важность углеводов-белковых взаимодействий, они, как правило, характеризуются низкой аффинностью связывания (константа обычно варьируется от 1 мкмоль/л до 2 ммоль/л), а также низкой селективностью белков по отношению к простым углеводным лигандам. Предполагается, что одновременное формирование нескольких связей между углеводом и белком приведет к повышению эффективности связывания. Такое явление принято называть кластерным эффектом. Разработка методов получения таких мультивалентных гликоконъюгатов (ди-, три- и более высокого порядка) интересна для решения различных фармацевтических и биологических задач.

В нашей работе для целей селективной доставки биологически активных соединений разработана схема получения ряда новых углеводных биантенных амфифилов, содержащих остатки  $\beta$ -D-галактозы,  $\beta$ -D-лактозы или  $\alpha$ -D-маннозы. Для синтеза гликолипидов применен современный подход, основанный на  $\text{Cu}^+$  катализируемом азид-алкин 1,3-диполярном циклоприсоединении, относящемся к группе реакций под общим названием «click-chemistry»:



Структурное разнообразие синтезированных конъюгатов может быть использовано при создании липосомальных транспортных систем для лечения различных социально значимых заболеваний, а также при исследовании механизмов действия мультивалентных лигандов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-04-01150).

## КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

**Боркочев Б.М.<sup>а</sup>, Жердева А.М.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Кыргызско-Турецкий университет - Манас, 720044, г. Бишкек, проспект Мира, 56,  
e-mail: bakutb2008@rambler.ru

<sup>б</sup>Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына, 720001, г. Бишкек,  
ул. Манаса, 101

Геологической службой Кыргызской Республики выявлены и изучены месторождения глинистых пород, полевых шпатов, фарфоровых камней, волластонита, которые потенциально могут быть использованы в керамической и других отраслях промышленности.<sup>1</sup>

Целью работы являлось создание технологии производства технической керамики, обладающей высокими физико-механическими и технологическими свойствами, на базе минеральных ресурсов Кыргызской Республики.

Нами исследованы минеральный состав местного сырья, кинетика спекания исходных компонентов и керамических масс на их основе. Изучены физико-химические особенности местного сырья. Опробованы различные способы подготовки сырья, его обогащения, освоены различные методы формования изделий, технология обжига. Кроме этого, был проанализирован фазовый состав, структура и физико-механические характеристики полученных материалов с учетом последних достижений физики и химии твердого тела. На основе этого анализа выбраны оптимальные составы керамических масс из местных компонентов для электрофарфора, керамики с повышенной термостойкостью, алюмосиликатных огнеупоров и волластонитовых керамик.

На основе имеющегося сырья разработана также сырая глазурь для электрофарфора.

Разработаны для производителей технической керамики рекомендации по рациональному выбору типа керамики для изделий конкретного назначения, соответствующего сырья и технологии изготовления, учитывая особенности минерального и химического состава местных компонентов.

## СИСТЕМА ФУЛЛЕРЕН–ФТАЛОЦИАНИН: ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ

**Боровков Н.Ю., Колкер А.М.**

*Институт химии растворов Российской академии наук,  
153045, Иваново, ул. Академическая 1, e-mail: nyb@isc-ras.ru*

Многолетние попытки создать фотовольтаический материал на основе системы фуллерен–фталочинин потерпели фиаско. Причиной полагают низкую живучесть фотоиндуцированных зарядов, связанную с наносегрегацией компонентов [1]. Наносегрегация может иметь как технический, так и системный характер, обусловленный неадекватностью сублимационного метода [2] или физико-химической несовместимостью компонентов, соответственно.

В настоящей работе с помощью техники Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) исследовали спонтанное структурообразование в системе, состоящей из фуллерена  $C_{60}$  и тетра(3-амино-5-*трет*-бутил)фталочинина кобальта (Pc), являющегося узкозонным полупроводником с интенсивным поглощением в ИК-области (Q-полоса при 762 нм). Взаимодействие компонентов на водной поверхности исследовали путем анализа зависимости работы сжатия плавающих слоев от двухмерного давления при молярном соотношении  $C_{60}/Pc=2.3:1$ . Сделан вывод о существовании аква-агрегатов  $C_{60}-Pc-H_2O$ , в которых молекулы  $C_{60}$  и Pc разделены гостевой водой. Пленки ЛБ исследовали с помощью микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и поляризационной оптической спектроскопии. Непосредственно после переноса слоев на подложку Pc находится в молекулярной форме; гетероструктура композита  $C_{60}-Pc$  формируется постепенно в процессе сушки и естественного старения пленки. Стабильная структура определяется гомоагрегатами Pc, тогда как роль  $C_{60}$  ограничивается упорядочением этих агрегатов. Об этом свидетельствуют проявление 2-го порядка отражения в дифрактограмме и усиление оптической анизотропии пленки в присутствии  $C_{60}$ .

Выводы: 1) наносегрегация в системе фуллерен–фталочинин непреодолима, если фталочинин специфически агрегирован; 2) взаимодействие фуллерен–фталочинин на молекулярном уровне структурных последствий не имеет.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Shiohawa H., Hiramoto M. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2008, **491**, 277.
2. Borovkov N.Yu., Blokhina S.V. Colloids Surfaces A, 2011, **377**, 393.

## О ЗАЩИТЕ КЕРАМИКИ ОТ ОБРАСТАНИЯ МИКРООРГАНИЗМАМИ

**Браницкий Г.А.<sup>а</sup>, Каменская Т.Н.<sup>б</sup>, Антоновская Л.И.<sup>в</sup>,  
Белясова Н.А.<sup>в</sup>, Соколов В.Г.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> НИИ физико-химических проблем БГУ, ул. Ленинградская, 14, Минск, 220050, РБ

<sup>б</sup> РУП «Институт экспериментальной ветеринарии,  
им. С.И. Вышеллеского», ул. Брикета, 28, Минск, 220003, РБ

<sup>в</sup> Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова, 13 а, Минск, 220006, РБ

Керамические материалы, используемые в качестве фильтроэлементов для стерилизующей очистки жидкости, в процессе эксплуатации обрастают микроорганизмами. Это влияет на их производительность и на время работы.

Предпринятое нами исследование позволило установить возможность использования серебра в составе алюмосиликатной и стеатитовой керамики в качестве эффективного средства воздействия на микроорганизмы.

Включение серебра, а также  $TiO_2/Ag$  в состав керамики осуществлялось путем ее пропитки в растворах  $AgNO_3$  и полибутилтитаната (в том числе, содержащем  $AgNO_3$ ) в изопропиловом спирте (ИПС) с последующей сушкой и прогревом на воздухе. ИПС в условиях опытов выполняет функцию восстановителя ионов серебра, а полибутилтитанат, как легко гидролизующееся при контакте с влагой воздуха соединение, функцию пленкообразующего вещества. Продукт гидролиза пленочной композиции представляет собой прочно сцепленный с поверхностью керамики рентгеноаморфный диоксид титана. Содержание серебра в образцах находилось на уровне  $2 \times 10^{18}$  ат/см<sup>2</sup>.

Установлены условия, при которых образцы проявляют отчетливо регистрируемую разными методами антимикробную активность (даже после их промывки в кипящей воде) в отношении тест-культур следующих микроорганизмов: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* и *Pseudomonas fluorescens*.

В образцах присутствуют ионные формы серебра, прочно связанные с поверхностью керамики.

Результаты исследования позволяют считать, что именно ионы серебра, как сильный окислитель органических веществ, воздействуют на микроорганизмы и вызывают их гибель. Освобождение ионов серебра из нанодисперсных частиц может быть следствием более отрицательного чем у массивного серебра, редокс-потенциала, а  $TiO_2$  может быть промотором, облегчающим такой переход.

## БОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПРИРОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛОВ

Бриттал Д.И.<sup>1</sup>, Грин М.А.<sup>1</sup>, Сиваев И.Б.<sup>2</sup>, Брегадзе В.И.<sup>2</sup>, Миронов А.Ф.<sup>1</sup>

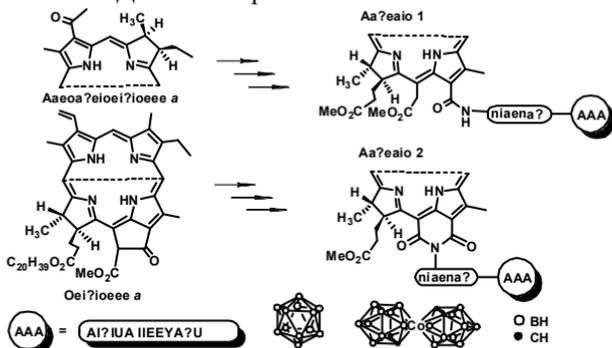
<sup>1</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: brittald@gmail.com

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва

Способность порфиринов селективно накапливаться в опухолевой ткани позволяет, наряду с фотодинамической терапией (ФДТ), использовать их в качестве транспортных систем для доставки соединений бора в опухоль. В этой связи особый интерес представляют природные хлорофиллы, имеющие интенсивное поглощение в ближней ИК-области спектра, где прозрачность тканей максимальна.

Для реализации связывания таких лабильных объектов, как хлорины и бактериохлорины, с борными кластерами в настоящей работе были использованы реакции, отвечающие определенным требованиям, главные из которых – это мягкие условия проведения реакций и высокий выход целевого продукта. В качестве таких реакций были выбраны: 1,3-диполярное циклоприсоединение терминальных алкинов с азидами в присутствии солей одновалентной меди; Pd-катализируемая реакция образования С-С связей между арил- или винилгалогенидами и терминальными алкинами; реакция нуклеофильного раскрытия 1,4-диоксанового кольца в оксониевых производных субстратов.

В рамках данной работы нами созданы новые борсодержащие конъюгаты на основе производных природных хлорофиллов, в том числе содержащие большое количество атомов бора. Биологические испытания полученных соединений показали эффективную доставку борных полиэдров в раковые клетки, что позволяет рассматривать предлагаемые наноструктурные комплексы в качестве перспективных фотосенсибилизаторов для комбинированной ФДТ и БНЗТ рака.<sup>1</sup>



### ЛИТЕРАТУРА

1. Grin M.A., Brittal D.I., Tsiprovskiy A.G., Bregadze V.I., Mironov A.F. *Macroheterocycles* 2010, **3**, 222.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №09-03-00701

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИВИТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

**Брюзгин Е.В.,<sup>а</sup> Королев К.А.,<sup>а</sup> Такахаши К.,<sup>б</sup> Навроцкий А.В.,<sup>а</sup>  
Нишиде Х.,<sup>б</sup> Новаков И.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Волгоградский государственный технический университет, 400131, Волгоград,  
пр. им. В.И. Ленина, 28, e-mail: viskositat@vstu.ru

<sup>б</sup>Университет Васеда, г. Токио 169-8555, Япония

Создание гибридных материалов, включающих органический и неорганический компонент, является активно развивающейся областью исследований.<sup>1</sup> Использование металлов, обладающих хорошей тепло- и электропроводностью, высокой прочностью, в качестве субстратов для привитых полимерных покрытий – одно из перспективных направлений. Привитые полимерные слои могут придавать поверхности раздела фаз специфические свойства, например, чувствительность к внешним воздействиям, устойчивость к загрязнениям, самоочищение или несмачивание.<sup>2</sup>

В качестве субстрата выбран алюминий, обладающий высокой химической активностью и имеющий широкое применение в технике. На его поверхности получены привитые полимерные покрытия с использованием двух подходов «привитие от» (grafting from) и «привитие к» (grafting to).

Химический состав полимерных покрытий подтвержден методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ИК-Фурье спектроскопии. Методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии исследована морфология модифицированных поверхностей.

Модифицирование поверхности алюминия привитыми полиэлектrolитами позволяет получить гидрофильную поверхность с углами смачивания от 16° до 38°, а в результате последующей обработки противоположно заряженными поверхностно-активными веществами возможно ее гидрофобизировать до 130-135°.

На алюминии получены полимерные покрытия, обладающие термочувствительными и комбинированными рН/термочувствительными свойствами, способные обратимо изменять смачиваемость поверхности от 10° до 95° при варьировании температуры или рН в узком диапазоне.

Таким образом, установлена возможность регулирования гидрофильных свойств поверхности алюминия в широком интервале.

### ЛИТЕРАТУРА

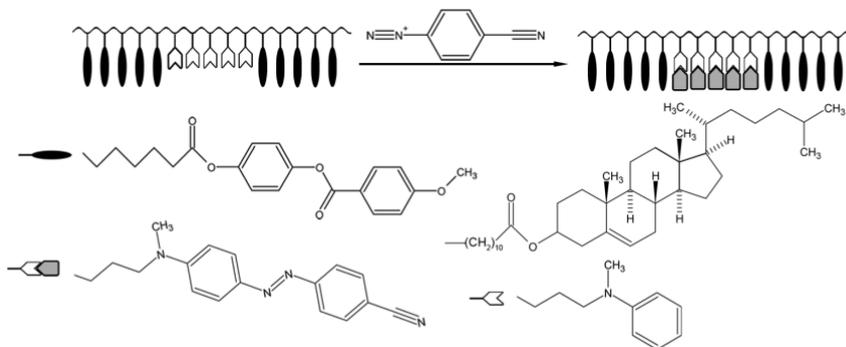
1. Barbey R., Lavanant L., Paripovic D., Schüwer N., Sugnaux C., Tugulu S. Klok H.A., *Chemical Reviews*, 2009, **109**, 5437.
2. Minko S., *Polymer Reviews*, 2006, **46**, 397.

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОТОХРОМНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

**Бугаков М.А., Иванов М.Г., Черникова Е.Г., Бойко Н.И., Шibaев В.П.**

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, 119991,  
Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В.Ломоносова, e-mail: bugakov.ru@mail.ru

В работе впервые предложен подход к макромолекулярному дизайну фоточувствительных симметричных полностью жидкокристаллических (ЖК) триблок-сополимеров в большом диапазоне молекулярных масс, основанный на псевдоживой радикальной полимеризации с обратной передачей цепи по механизму присоединение–фрагментация, с последующим проведением полимераналогичной реакции:



Данный подход позволил расширить возможности метода псевдоживой радикальной полимеризации, исключив ингибирование растущих цепей азобензольными фрагментами и синтезировать узкодисперсные ( $M_w/M_n=1.1-1.2$ ) фоточувствительные гомополимеры различной степени полимеризации и ЖК блок-сополимеры различного состава и строения.

Рассмотрена взаимосвязь между молекулярной структурой фоточувствительных ЖК блок-сополимеров, их фазовым поведением, наноразмерной организацией, а также фотохимическими и фотооптическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 11-03-00232)

## МОДИФИКАЦИЯ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ БАРЬЕРНОГО ТИПА «БАЗАЛИТ»

**Буков Н.Н.<sup>а</sup>, Касаткина Т.Б.<sup>а</sup>, Шкабара Н.А.<sup>а</sup>, Петров Н.Н.<sup>б</sup>,  
Левашов А.С.<sup>а</sup>, Горохов Р.В.<sup>в</sup>, Ревенко В.В.<sup>г</sup>**

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар,  
Ставропольская, 149, e-mail: bukov@chem.kubsu.ru

<sup>б</sup>ООО «Современные технологии», 350910, Краснодар, Бородинская, 81

<sup>в</sup>Майкопский государственный технологический университет,  
Майкоп, Первомайская, 191

<sup>г</sup>ЗАО «Базальтопластик», 117186, Москва, Севастопольский проспект,  
дом 43 «А», корпус 2

Ранее<sup>1</sup>, нами был разработан состав защитного покрытия барьерного типа на основе эпоксидного связующего и минерального наполнителя – базальтовой чешуи. Полученный композит был запатентован<sup>2</sup> как «Каменная смола «Базалит» и получил признание ОАО «Газпром». С целью придания композиту новых потребительских свойств была проведена модификация состава и вида входящих в композит ингредиентов.

Варьировался состав основной эпоксидно-базальтовой матрицы и вводились дополнительные ингредиенты: красители, тепло- и электропроводящие компоненты. В качестве антиобрастающих добавок вводились фосфорорганические соединения и соединения класса симм-триазинов, способные гидролитически или фотолитически разлагаться.

Получены результаты по варьированию цвета, термической устойчивости, термо- и электропроводности, а также, способности противостояния обрастанию морскими микроорганизмами финишных композиционных материалов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Горохов Р.В., Буков Н.Н., Ревенко В.В., Се Е.Ю., Шкабара Н.А., Панюшкин В.Т. Экология и промышленность России, 2009. № 1. С. 32.

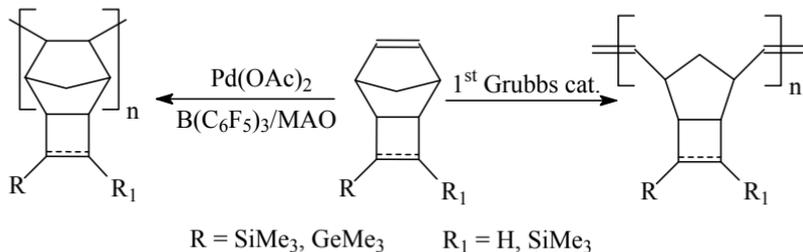
2. Буков Н.Н., Горохов Р.В., Левашов А.С., Мнацканова Е.Ю. Патент 2394058 РФ, 2010.

## НОВЫЕ ПОЛИ(ТРИЦИКЛОНОНЫ) И ПОЛИ(ТРИЦИКЛОНОНАДИЕНЫ) КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

**Булгаков Б.А.<sup>1</sup>, Бермешев М.В.<sup>1</sup>, Лахтин В.Г.<sup>2</sup>, Старанникова Л.Е.<sup>1</sup>,  
Финкельштейн Е.Ш.<sup>1</sup>**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии  
Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 29,  
Московская Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В. Ломоносова,  
119571, Москва, проспект Вернадского, дом 86  
e-mail: bulgakov@ips.ac.ru*

В наших предыдущих работах мы показали, что  $\text{Me}_3\text{Si}$ -замещенные трициклононы активны в метатезисной и аддитивной полимеризациях. Полученные полимеры обладали перспективными газотранспортными характеристиками и оказались на уровне известных высокопроницаемых полимеров [1]. Удобным способом получения трициклононов является [2+2]-циклоприсоединение замещенного олефина к квадрициклану [2]. В этой работе мы расширили круг “диенофилов”, вводимых в реакцию с квадрицикланом, изучив реакционность германий- и оловосодержащих этиленов и различных ацетиленов. Полученные мономеры были вовлечены в аддитивную и метатезисную полимеризацию:



Синтезированные полимеры обладали перспективными газотранспортными свойствами. Например, проницаемость по углекислому газу аддитивного поли(3-(триметилгермил)трициклононена) составила более 3800 Баррер. Коэффициент селективности в паре бутан/метан оказался равным 17,5.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Gringolts M., Bermeshev M., Yampolskii Yu., Starannikova L., Shantarovich V. and Finkelshtein E. // *Macromolecules*, 2010, 43 (17), pp 7165–7172
2. Petrov V.A. // *Curr. Org. Synth.*, 2006, v.3 , pp.175-213

Работа осуществлялась при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-00342-а) и Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК № 16.740.11.0338).

**ТЕМПЕРАТУРНО-ЗАВИСИМОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНОКСИДА  
И ПРОПИЛЕНОКСИДА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ  
МОДИФИКАЦИИ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ  
В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ**

**Булычев Н.А.<sup>1</sup>, Кистерев Э.В.<sup>1</sup>, Чалых А.Е.<sup>2</sup>, Герасимов В.К.<sup>2</sup>,  
Малюкова Е.Б.<sup>3</sup>, Фомин В.Н.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Ленинский пр-т, 31.*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119991, Москва, Ленинский пр-т, 31.*

<sup>3</sup>*Научный Центр нелинейной волновой механики и технологии РАН,  
119991, Москва, ул. Бардина, 4.  
E-mail: nbulychev@mail.ru*

Изучены термочувствительные свойства водных растворов сополимеров этиленоксида и пропиленоксида и возможность их температурно-контролируемого взаимодействия с межфазной поверхностью. Показан необычный характер фазового распада при понижении температуры в области разбавленных растворов. Впервые обнаружено, что при понижении температуры двухфазная система пересекает бинальную кривую и гомогенизируется, а затем при дальнейшем понижении температуры вновь пересекает пограничную кривую и оказывается в двухфазной области.

По результатам измерений построена диаграмма фазового состояния системы плуроник-вода. Установлено, что диаграмма с нижней критической температурой смещения имеет «серпик», расположенный в области разбавленных растворов. Подобные диаграммы фазового состояния описаны впервые. Предложена модель строения растворов блок-сополимера в воде, учитывающая конформационные изменения центральных блоков плуроника.

Основываясь на данных о механизмах фазового разделения для растворов этих сополимеров, методом электрокинетической звуковой амплитуды было исследовано температурно-контролируемое осаждение плуроников с целью модификации межфазной поверхности. Метод атомно-силовой микроскопии позволил установить, что термоосаждение плуроников под влиянием интенсивного механического воздействия приводит к формированию специфического нанорельефа полимерного слоя. Разработан метод функционализации и последующей сшивки термочувствительных плуроников и метод модификации поверхности раздела фаз наполненными полимерными системами, состоящими из термочувствительного полимера и диспергированных в нем наночастиц.

## ВЛИЯНИЕ ПАВ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОРИЗОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ

Бурдовицына Л.И.

*Институт общей и неорганической химии Национальной Академии Наук Беларуси, 220072, г. Минск, Беларусь, ул. Сурганова, 9/1*

*E-mail: burliv@igic.bas-net.by*

Одним из приоритетных направлений коллоидной химии, физико-химической механики является применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) для управления процессами структурообразования в дисперсных системах, в частности, в многофазных нестационарных смесях на основе минеральных вяжущих.

С этой целью разработаны композиции ПАВ на основе жирных, смоляных и сульфокислот, обладающие полифункциональными свойствами (пластифицирующими, воздухововлекающими, пенообразующими и др.).

Изучены их коллоидно-химические и пенообразующие свойства как функция состояния адсорбционных слоев на границе раствор-воздух, физико-химические процессы, протекающие при взаимодействии ПАВ с поверхностью отверждающихся минеральных дисперсий. Показано, что композиции ПАВ обладают улучшенными физико-химическими характеристиками по сравнению с индивидуальными растворами ПАВ.

Установлено, что коллоидно-химические свойства ПАВ в технологии поризованных отверждающихся минеральных дисперсий являются важнейшими, так как позволяют управлять процессом формирования макро- и микроструктуры, ее устойчивостью в период преобладания вязких связей между компонентами

Показано, что применение новых полифункциональных композиций ПАВ позволит получать новые виды поризованных изделий с заданными структурно-механическими свойствами, существенно улучшить их физико-химические свойства, качество получаемой продукции.

Разработанные композиции ПАВ прошли промышленные испытания на предприятиях Республики Беларусь при получении пеногазобетонов. Их введение позволило сократить расход алюминиевой пудры на 15-20 % в производстве ячеистобетонных изделий, получать более однородную и мелкозернистую структуру, не снижая при этом физико-механические показатели автоклавного ячеистого бетона<sup>1-2</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бурдовицына Л.И., Домовская Т.Г., Можейко Ф.Ф. Весці НАН Беларусі, 2002,2,108.

2. Бурдовицына Л.И., Домовская Т.Г., Можейко Ф.Ф. Весці НАН Беларусі, 2002,4,8

**СОЗДАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ  
МЕТОДОМ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ДЕЗИНТЕГРАТОРНО -  
АКТИВАТОРНОЙ ОБРАБОТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ ДЕЗИНТЕГРАТОРОВ**

**Бурканова Е.Ю., Фармаковский Б.В., Самodelкин Е.А.**

*Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», 191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д.49, mail@crism.ru*

В представленной работе показана возможность и перспективность метода высокоскоростной универсальной дезинтеграторно-активаторной (УДА) обработки для получения наноструктурированных композиционных порошковых материалов (НКПМ).

Разработка технологии получения методом универсальной дезинтеграторно - активаторной (УДА) обработки НКПМ проводилась на базе системы микроразмерный Al – несущая матрица и наноразмерный корунд –  $Al_2O_3$  – армирующая составляющая.

В качестве установок для получения НКПМ использовались высокоскоростные дезинтеграторы типа ДЕЗИ-11 и ДЕЗИ-ЕХ с частотой вращения роторов 100 – 200 с<sup>-1</sup>. В ходе выполнения работы были определены основные технологические факторы, оказывающие влияние на формирование нанокompозита – это частота вращения роторов, количество проходов обработки смеси Al- $Al_2O_3$ , рядность роторов.

На основании комплекса проведенных работ, на примере получения армированного наноразмерными частицами корунда порошка алюминия была показана возможность использования метода УДА - обработки для получения НКПМ. Важным результатом работы, является разработка управляемого технологического процесса получения НКПМ, в котором, изменяя технологические параметры дезинтеграторной обработки материалов можно влиять на степень армирования несущей металлической матрицы при получении композиционных порошковых материалов.

По разработанной технологии были получены НКПМ систем Inconel 718 - наноразмерный корунд –  $Al_2O_3$  и Ni-Al. Это позволяет утверждать, что метод УДА-обработки, с использованием высокоскоростных дезинтеграторных установок, может быть использован для получения НКПМ: интерметаллических типа Ni-Al, Ni-Ti; керметных типа Ni- $Al_2O_3$ ; металл – тугоплавкое соединение типа Ni-WC, Co-WC; металл – твердая смазка типа Ni-графит, Cu-MoS<sub>2</sub>; металл – алмаз типа Ni-алмаз, Cu-алмаз.

## ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ИЗОПРЕНА ИЗ ТРИОКСАНА И ТРИМЕТИЛКАРБИНОЛА. ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД ПРОДУКТА

**Буркин К.Е., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г.**

*Казанский государственный технологический университет,  
420015, Казань, ул. К. Маркса 68,  
e-mail: izopren\_russkij@mail.ru*

Одним из возможных вариантов решения проблем существующей технологии производства изопрена из формальдегида и изобутилена (образование большого количества сточных вод и смолообразных побочных продуктов) является использование вместо водного раствора формальдегида его циклического безводного тримера – триоксана (ТО), а в качестве катализатора – сильнокислотных макропористых катионообменных смол (КОС).

Ранее нами было установлено, что выход изопрена при его синтезе из ТО и триметилкарбинола (ТМК) находится в зависимости от мольного соотношения между реагентами, а также от концентрации КОС.<sup>1</sup>

Помимо этого выход изопрена зависит и от вида предварительной подготовки катализатора (табл. 1).

*Таблица 1.* Зависимость выхода изопрена от вида предварительной подготовки КОС (условия синтеза изопрена: T = 120 °C, τ = 150 мин., [КОС] = 5% масс., [ТО]:[ТМК] = 1:15, мольн.)

Вид подготовки	Без подготовки	Насыщение ТО-м в ТМК при 50 °C	Насыщение ТМК-ом при 85 °C	Насыщение ТО-м и ТМК-ом при 85 °C
Выход изопрена, %	40,75	45,86	44,61	44,42

Предварительное насыщение КОС триоксаном позволяет увеличить выход изопрена почти на 5 %, что можно объяснить образованием на поверхности и в порах катализатора протонированного формальдегида, который по мере накопления в ходе реакции свободного изобутилена активно вступает с ним в реакцию Принса.

### ЛИТЕРАТУРА

1. К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова. Экологичный и энергосберегающий метод одностадийного синтеза изопрена // Тезисы докладов Регионального фестиваля студенческой молодежи Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова «Человек. Гражданин. Ученый». – Чебоксары, 2010. – С. 221

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научно и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 гг. ГК № 14.740.11.0383.

## НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КЛИНКЕРОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ ОТХОДОВ

**Бурлов Ю.А.<sup>1</sup>, Бурлов И.Ю.<sup>1</sup>, Кривобородов Ю.Р.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ОАО "Подольск-Цемент", 142101, Московская обл., г. Подольск,  
ул. Плещеевская, 15; e-mail: ni-podolsk@yandex.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,  
125047, Москва, Миусская пл. 9; e-mail: ukriv@rambler.ru

Производство цемента характеризуется большим потреблением энергии и природных сырьевых материалов. Существующая технология (мокрый и сухой способы) в связи с особенностями производства требует значительных инвестиционных затрат. Кроме того, уменьшение качественного сырья требует изыскания возможностей использования некондиционного сырья. В то же время количество отходов многих отраслей промышленности постоянно увеличивается. Среди них отходы ферросплавного и сталеплавильного производства, отходы нефтеперерабатывающего производства, отработанные катализаторы, которые потенциально могли бы заменить собой природное сырье. В связи с этим многие ученые и специалисты проводят эксперименты по изысканию новых источников энергии и возможности использования отходов взамен природного сырья. В последние десятилетия было предложено обжиг клинкера осуществлять путем спекания в микроволновой печи<sup>1</sup>. В нашей работе была использована плазменная печь для получения портландцемента и специальных цементов<sup>2</sup>.

Используя различные сырьевые материалы и отходы других отраслей промышленности, были выпущены портландцементный клинкер и клинкер высокоглиноземистого цемента. Проводили сравнительные исследования полученных клинкеров (цементов) и обычных цементов, используя электронную и оптическую микроскопию, рентгенофазовый и других методы физико-химического анализа. Результаты показали, что плавленные клинкеры обеспечивают получение цемента с прочностью 50-80 МПа. В целом эксперименты показали, что плазменная печь позволяет получать быстротвердеющие, высокопрочные, сульфатостойкие, глиноземистые, высокоглиноземистые и другие цементы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Fang Y., Roy D.M., Chen Y., Silsbee M.R. Cement clinker formation from flay ash by microvawe processing. *In: Harald Justnes, ed. Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Geteborg, 2-6 June 1997, v.1, p.1i010.*

2. Бурлов Ю.А., Бурлов И.Ю., Кривобородов Ю.Р. и др. *Патент 2040497 РФ, 1995.*

## ИОННЫЙ ОБМЕН И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ДИСПЕРСНОЙ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЕ

Бурмистров В.А

Челябинский государственный университет, 454001, Челябинск, Братьев Кашириных 129, e-mail: burmistrov@csu.ru

Получение полимерных мембран, содержащих дисперсную фазу и обладающих ионообменными и ионопроводящими свойствами, является одной из ключевых проблем материаловедения<sup>1</sup>. Свойства таких систем во многом определяются мелкокристаллической фазой. Полисурьмяная кристаллическая кислота (ПСКК) может быть использована в качестве такого наполнителя<sup>2</sup>. В связи с этим актуальным представляется вопрос об исследовании структуры, ионного обмена и протонной проводимости дисперсной ПСКК.

Используя комплекс экспериментальных методов исследования: ЯМР широких линий; импульсную ЯМР спектроскопию; рентгеновский анализ; термогравиметрию, исследована структура ПСКК различного состава и подвижность протонных группировок в широком интервале температур. Изучены процессы ионного обмена протонов на ионы одновалентных металлов и аммония. Измерена протонная проводимость этих соединений<sup>3</sup>.

Основные результаты сводятся к следующему:

Протоны в ПСКК находятся в виде ионов водорода, ионов оксония и молекул воды. При максимальном содержании молекул воды в структуре ПСКК ( $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ионы оксония и молекулы воды образуют диакваводородные ионы  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ . Подвижность протонов и величина протонной проводимости существенно зависят от степени гидратации образцов ПСКК. При удалении молекул воды из системы наблюдается резкое уменьшение протонной проводимости образцов и увеличение энергии активации. Замещение оксониевых группировок в ПСКК на ионы аммония уменьшает величину протонной проводимости и повышает устойчивость соединений к температурным воздействиям.

При замещении протонсодержащих группировок в ПСКК, при ионном обмене, на одновалентные ионы ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) не происходит изменение симметрии кристаллической структуры твердой фазы. По мере увеличения степени замещения протонсодержащих группировок в ПСКК на  $\text{Me}^+$ - и  $\text{NH}_4^+$ - ионы наблюдается изменение параметра  $a$  элементарной ячейки и конфигурации (параметра  $x$ ) кислородных атомов, находящихся в  $48f$ -позициях. Установлена корреляция между величиной ионного радиуса  $\text{Me}^+$ - ионов и параметром  $a$  элементарной ячейки  $\text{Me}_x\text{H}$ -форм ПСКК, что позволяет рассматривать  $\text{Me}_x\text{H}$ -формы ПСКК как твердые растворы ги-

потетических гидратированных антимонов металлов состава  $Me_{16/n}Sb_{16}O_{48}8H_2O$  в кристаллической полисульфамной кислоте с ограниченной областью растворимости.

В докладе обсуждаются вопросы о расположении протонных группировок в структуре ПСКК и антимонов аммония, обсуждается роль дисперсности фаз в процессах переноса заряда. Предлагаются механизмы протонного транспорта в исследуемых соединениях.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1.Новикова С.А., Юрков Г.Ю., Ярославцев А.Б. Неорган. материалы, 2010, 46, 7, 885.
2. Amarilla J.M., Rojas R.M., Rojo M..J., Cubillo M.J., Linares A., Acosta J.L., Solid State Ionics, 2000, 127, 1, 133.
3. Бурмистров В.А. Структура, ионный обмен и протонная проводимость полисульфамной кристаллической кислоты. – Челябинск: ЧелГУ, 2010.-247с.

## ИЗУЧЕНИЕ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ХЛОРПАРАФИНА ХП-30 В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОЗДУХОМ

**Бутакова Н.А., Зотов Ю.Л., Захарова Е.К.**

*Волгоградский государственный технический университет, 400131, Волгоград, пр. Ленина, 28, e-mail: butakovana@mail.ru*

Окисление хлорпарафинов является технологичным способом модификации хлорпарафина ХП-30<sup>1</sup>, что позволяет расширить его применение в качестве пластификатора при переработке поливинилхлорида. Нами проводятся систематические исследования процесса окисления хлорпарафина ХП-30, показано, что стеарат кобальта является более эффективным катализатором по сравнению с соединениями марганца<sup>2</sup>. Кроме того, определены оптимальные параметры процесса, изучен функционально-групповой состав оксидатов.<sup>3</sup>

Для контроля протекания процесса окисления хлорпарафина ХП-30 воздухом в присутствии стеарата кобальта изучено изменение концентрации максимально возможного числа функциональных соединений – продуктов окисления – при оптимальной концентрации катализатора и оптимальной температуре. На основании анализа полученных зависимостей сформулирована гипотеза о схеме превращения хлорпарафина ХП-30 в процессе окисления его воздухом в присутствии стеарата кобальта.

На основании гипотезы о схеме превращения составлена система кинетических уравнений и определены оптимальные значения констант скоростей протекающих реакций. Полученная кинетическая модель окисления хлорпарафина ХП-30 при оптимальных условиях (температура 105<sup>0</sup>С, концентрация стеарата кобальта 8,5 %) хорошо описывает экспериментальные данные (дисперсия адекватности 4,6%).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2312098 РФ, МПК С 07 С 53/19, С 07 С 51/215, С 07 С 51/225. Зотов Ю. Л. Способ получения высших жирных хлорированных кислот. Заявл. 20.09.06;опубл. 10.12.07.

2. Зотов Ю.Л. Многофункциональные композиции «Синстад» для полимеров. XXII. Окисление промышленных хлорпарафинов в присутствии кобальтсодержащих катализаторов. Ю. Л. Зотов, Н. А. Бутакова //Пластические массы. – ЗАО НП «Пластические массы», 2010. – №5. – С. 32.

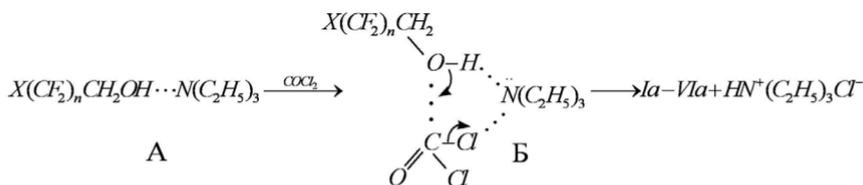
3. Зотов Ю.Л. Функционально-групповой состав продуктов окисления промышленных хлорпарафинов воздухом в присутствии стеарата кобальта/ Зотов Ю.Л., Бутакова Н.А., Сидоров К.В.// Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. № 2(62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – С. 150-154. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 7).

## ПОЛИФТОРАЛКИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТЫ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

**Бутковская Л.А., Рахимов А.И.**

*Волгоградский государственный технический университет,  
400131 Волгоград, проспект Ленина 28, e-mail: organic@vstu.ru*

Синтез пероксидикарбонатов  $[X(CF_2)_nCH_2OC(O)O]_2$ , где  $X=H, F$ ;  $n=1, 2, 4, 6$  (Ia-VIa) включает получение хлорформатов фосгенированием полифторированных спиртов (ПФС) и реакцию хлорформатов с пероксидом натрия. Новые пероксиды (ПФПДК) являются источником полифторалкокси радикалов и наномодификаторами полимеров для повышения их термостойкости и светостойкости<sup>1</sup>. Хлорформаты<sup>2</sup> получены с выходом 83-93% (катализ аминами, амидами кислот) по реакции с участием А,Б комплексов:



Хлорформаты пероксигенировали свежеприготовленным водным раствором пероксида натрия при минус 5-0°C. Выход ПФПДК (плотность 1,62 до 1,78 г/см<sup>3</sup>) составляет 78-80%. Введение перфторированной углеродной цепочки в алкилпероксидикарбонат уменьшает константу скорости термолиза в бензоле по сравнению с незамещенным пероксидом более чем в два раза,

Электрофильные свойства полифторалкокси радикалов, генерируемых из ПФПДК, (например при полимеризации винилхлорида) облегчают атаку  $CH_2$ -группы винилхлорида по сравнению с незамещенными алкоксирадикалами. Это приводит к уменьшению дефектов в макромолекулярной цепи поливинилхлорида с одновременной наномодификацией макромолекулы, что значительно повышает термостабильность поливинилхлорида<sup>1</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Rakhimov A.I. Initiators for Manufacture of PVC. New York: Nova Science Publishers Inc., 2008. 182 p.

2. Рахимов А.И., Бутковская Л.А., Бакланов А.В., *ЖОХ*. 2008, **78**, 862.

## ФРАКТАЛЬНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Бутусов О.Б.,<sup>а</sup> Галаев А.Б.,<sup>а</sup> Мешалкин В.П.,<sup>б</sup> Севастьянов В.Г.,<sup>в</sup> Гращенков Д.В.<sup>г</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет инженерной экологии, 105066, Москва, Старая Басманная, 21/4, email: butusov-1@mail.ru

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9

<sup>в</sup>Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, 119991, Ленинский просп., 31.

<sup>г</sup>Всероссийский институт авиационных материалов, 105005, Москва, Радио, 17

Фрактально-морфологический [1] анализ проведён для объёмно-рентгеновых микроизображений морфологии образцов карбида кремния, полученных спеканием исходного порошка при высокой температуре и высоким давлением.

Разработана компьютерная модель расчета фрактальной размерности микрофотографий нанокомпозитов [2], с помощью которой определены фрактальные размерности морфологии карбида кремния. Определены численные характеристики пористой структуры нанокомпозита, в том числе распределение пор по размерам, средний размер пор и численные характеристики кластеров «сквозных» пор.

Расчёты показали, что вне зависимости от глубины среза, количество пор в сечении образца практически неизменно, а их средняя площадь составила 0,1 мм<sup>2</sup>.

Установлено, что значения фрактальной размерности для всех семи исследуемых микроизображений образца колеблется от 1,52 до 1,6. Это свидетельствует о наличии химической агломерации частиц аналогичной “кластер-кластерной” агрегации по Р. Жульену [3].

Установлена закономерность в распределении пор от центра к периферии сечения образца, в соответствии с изменением величины фрактальной размерности, на основе которой предложена эмпирическая формула для оценки зависимости “масса бруска - пористость структуры”.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Д.Третьяков. Морфологическое многообразие в наноразмерном мире неорганических веществ и материалов // «Вестник РАН», 2010, т.80, №7, с.591-597.
2. П.Д.Саркисов, О.Б.Бутусов, В.П.Мешалкин, В.Г.Севастьянов, А.Б.Галаев. Компьютерный метод анализа текстуры нанокомпозитов на основе расчёта изолиний фрактальных размерностей // Теоретические основы химической технологии, 2010, том 44, №6, с.1-6.
3. Р. Жульен. Фрактальные агрегаты // Физика наших дней. - 1989. - №2. - т.157.с.349-351.
4. Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Декомпозиционный вейвлетно – морфометрический алгоритм анализа микрофотоизображений текстуры твердофазных наноматериалов // Доклады Академии Наук – 2010. – т.434 - №5 – С.651-655

## НАНОЧАСТИЦЫ Pt и Pd, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ СВЕРХСШИТЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ, КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ

Быков А.В.<sup>1</sup>, Никошвили Л.Ж.<sup>1</sup>, Матвеева В.Г.<sup>1</sup>, Сульман Э.М.<sup>1</sup>,  
Коняева М.Б.<sup>1</sup>, Семенова А.В.<sup>1</sup>, Бронштейн Л.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Тверской государственный технический университет,  
кафедра Биотехнологии и химии, 170026, г. Тверь, наб. А.Никитина, 22

<sup>2</sup> Университет Индианы, Блумингтон, США  
e-mail: sulman@online.tver.ru

Данная работа посвящена включению Pt и Pd в матрицу сверхсшитого полистирола (СПС). Синтез катализаторов проводился методом импрегнации<sup>1,2</sup>. Формирование и каталитические свойства синтезированных наночастиц изучались в реакциях энантиоселективного гидрирования активированных кетонов и селективного гидрирования тройной связи ацетиленовых спиртов. Наноструктурированные металлополимерные системы, равно, как и компоненты реакционной смеси исследовались методами РФА, РФЭС, ИК-Фурье спектроскопии, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота, ГХ-МС, и др. Кроме того, проводилось исследование влияния метода предобработки СПС на каталитические свойства Pt-содержащих нанокомпозитов.

Было показано, что в зависимости от природы прекурсора можно обеспечить различную степень контроля над размером наночастиц. Однако, во многих случаях, формирование наночастиц эффективно ограничивается размерами нанопустот СПС. Синтезированные наночастицы обладали моновалентной структурой и были стабильны в ходе процессов каталитического гидрирования.

Кроме того, для всех исследованных катализаторов наблюдалось отсутствие вымывания активного компонента. Примечательно, что в случае энантиоселективного гидрирования гидрофильность матрицы СПС играет существенную роль. Чем выше гидрофильность СПС, тем ниже энантиомерный избыток. Также на энантиоселективность влияют метод предобработки СПС и способ восстановления прекурсора металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Седьмой Европейской Рамочной Программы (СР-IP 246095-2 POLYCAT) и Министерства образования и науки Российской Федерации, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы (контракты №П1345 и №П922).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Bykov A., et al. Catalysis Today. 2009. Vol. 140. P. 64–69.
2. Валецкий П.М. и др. Российские нанотехнологии. 2009. № 9-10. С. 94-108.

## МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА НАНОЧАСТИЦАХ МАГНЕТИТА

**Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Коварский А.Л., Шапиро А.Б.,  
Леонова В.Б., Розенфельд М.А.**

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4. E-mail: annb0005@yandex.ru*

Целью настоящей работы является создание устойчивых дисперсий магнитных наночастиц с многофункциональными покрытиями, позволяющими осуществлять химическую прививку лекарственных веществ к поверхности частиц и обеспечивающими инертность частиц по отношению к белкам системы свертывания крови. Методы исследования: ЭПР-спектроскопия спиновых меток<sup>1,2</sup>, ферромагнитный резонанс, упругое и динамическое светорассеяние, атомно-силовая микроскопия.

В работе исследована адсорбция на магнитных наночастицах ряда природных и синтетических макромолекул. Показано, что ключевой белок системы свертывания крови фибриноген адсорбируется на наночастицах с образованием крупных кластеров, создающих угрозу тромбообразования в кровотоке<sup>3,4</sup>. Кроме того, фибриноген способен вытеснять с поверхности частиц адсорбированный на них сывороточный белок альбумин и антикоагулянт гепарин. Этот факт объясняет необходимость ковалентного связывания гемосовместимого покрытия с поверхностью или создания поперечных связей между макромолекулами покрытия. В качестве элемента многофункциональных покрытий на наночастицах был выбран полимер полиэтиленимин. Было показано, что полиэтиленимин может адсорбироваться на наночастицах с образованием кластеров различных размеров (20-1000 нм). Размеры этих кластеров можно варьировать путем изменения концентрации полимера, химической модификации его, использованием ультразвуковой обработки. Ведутся исследования по закреплению покрытия на наночастицах.

В работе рассмотрены основные принципы создания биосовместимых многофункциональных покрытий на магнитных наночастицах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Bychkova A.V., Sorokina O.N., Shapiro A.B., Tikhonov A.P., Kovarski A.L. *The Open Colloid Science Journal*, 2009, **2**, 15.
2. Сорокина О.Н., Бычкова А.В., Шапиро А.Б., Тихонов А.П., Коварский А.Л. *Химическая физика*, 2010, **29** (6), 87.
3. Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Коварский А.Л., Леонова В.Б., Розенфельд М.А. *Коллоидный журнал*, 2010, **72** (5), 694.
4. Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Коварский А.Л., Шапиро А.Б., Леонова В.Б., Розенфельд М.А. *Биофизика*, 2010, **55** (4), 605.

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТЕХОЛАТОВ ОЛОВА(IV)

**Ваганова Л.Б.<sup>а</sup>, Малеева А.В.<sup>б</sup>, Пискунов А.В.<sup>б</sup>, Гришин Д.Ф.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> Научно-исследовательский институт химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского,  
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23  
e-mail: vaganova@ichem.unn.ru

<sup>б</sup> Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Ранее показано, что введение  $3,6\text{-CatSnPh}_2\cdot\text{TГФ}$  и  $3,6\text{-Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$  позволяет проводить полимеризацию стирола в контролируемом режиме<sup>1,2</sup> в интервале температур 70-90°C. При полимеризации метилметакрилата (ММА) аналогичное влияние оказывает только  $3,6\text{-Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ <sup>2</sup>.

В случае введения в полимеризационную систему  $3,6\text{-CatSnPh}_2\cdot\text{TГФ}$  в интервале температур 70-90°C вне зависимости от состава мономерной смеси сополимеризация стирола и ММА проходит без гель-эффекта и с высокими выходами (до ~ 70-90%). При использовании  $3,6\text{-Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$  с увеличением доли стирола в мономерной смеси предельная конверсия значительно снижается – при 90°C выход сополимеров не превышает 50% уже при соотношении стирол / ММА = 70 / 30 (мол. %). Стоит отметить, что общая скорость сополимеризации при использовании  $3,6\text{-CatSnPh}_2\cdot\text{TГФ}$  как регулятора роста цепи выше, чем в случае  $3,6\text{-Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$  при любом составе смеси мономеров.

Среднечисленные значения молекулярной массы сополимеров линейно возрастают с увеличением конверсии, а коэффициенты полидисперсности синтезированных образцов снижаются по сравнению с обычной радикальной сополимеризацией. Однако составы сополимеров, получаемых с участием  $3,6\text{-CatSnPh}_2\cdot\text{TГФ}$  и  $3,6\text{-Cat}_2\text{Sn}\cdot 2\text{TГФ}$ , с увеличением конверсии не изменяются и не отличаются от составов сополимеров, синтезируемых только в присутствии радикального инициатора.

Таким образом, сополимеризация ММА со стиролом в присутствии катехолатных комплексов олова проходит в контролируемом режиме.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Ваганова Л.Б., Колякина Е.В., Ладо А.В., Пискунов А.В., Гришин Д.Ф. *Высокомолекуляр. соед.*, 2009, **51**, 530.
2. Колякина Е.В., Ваганова Л.Б., Ладо А.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Гришин Д.Ф. *Известия АН. Сер. хим.*, 2007, **49**, 1314.

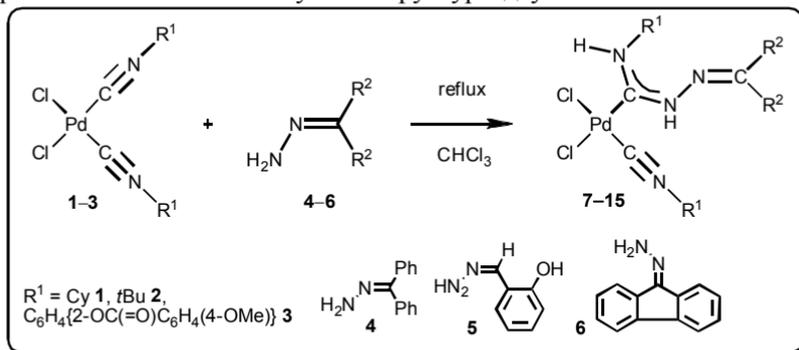
Работа выполнена при поддержке АВИЦП «Развитие научного потенциала высшей школы»

## СИНТЕЗ НОВЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ СОНОГАШИРЫ В «МЯГКИХ» УСЛОВИЯХ НА ОСНОВЕ АМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

**Валишина Е.А.,<sup>1,2</sup> Буслаева Т.М.,<sup>1</sup> Кукушкин В.Ю.,<sup>3</sup>  
Помбейру А.Ж.Л.,<sup>3</sup> Лузянин К.В.<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова, Россия; <sup>2</sup> Высший технический институт Лиссабона, Португалия; <sup>3</sup> Санкт-Петербургский Государственный Университет, Россия.  
e-mail: elenavalishina@hotmail.com

Нами была исследована реакция между эквимольными количествами *цис*-[PdCl<sub>2</sub>(C≡NR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] (**1–3**) и различными гидразонами (**4–6**), протекающая при кипячении в CHCl<sub>3</sub> в течение 8 ч. В результате реакции были получены комплексы *цис*-[PdCl<sub>2</sub>{C(N(H)N=CR<sup>2</sup>)=N(H)R<sup>1</sup>}(C≡NR<sup>1</sup>)] (**7–15**) с выходом 80–85%. Полученные соединения стабильны на воздухе и устойчивы к влаге при 20–80 °С. Структуры приготовленных комплексов были подтверждены данными элементного анализа (С, Н, N), масс-, ИК-, 1D (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) ЯМР-спектроскопии. Кроме того, рентгеноструктурным анализом были получены структуры двух комплексов.<sup>1</sup>



Данные соединения **7–15** показали высокую каталитическую активность (выходы продукта достигали 99%, TONs –  $0.99 \times 10^4$ , TOFs –  $0.9 \times 10^4$  ч<sup>-1</sup>) в реакции *кросс*-сочетания Соногаширы между арилйодидами и различными алкинами (в этаноле при 80 °С, основание – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

### ЛИТЕРАТУРА

1. K.V. Luzyanin, A.G. Tskhovrebov, M.C. Carias, M.F.C. Guedes da Silva, V.Yu. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *Organometallics*, 2009, **28**, 6559.

Работа выполнена при поддержке Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Португалия (включая FCT проект PTDC/QUI-QUI/098760/2008).

## ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$

**Ванецев А.С.<sup>а</sup>, Гайтко О.М.<sup>а</sup>, Чувашова И.Г.<sup>а</sup>, Соколов М.Н.<sup>а</sup>,  
Махов В.Н.<sup>б</sup>, Третьяков Ю.Д.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991,  
Москва, Ленинский проспект 31, e-mail: vanetsev@gmail.com*

<sup>б</sup>*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991,  
Москва, Ленинский проспект 53*

Микроволновое воздействие обладает целым рядом преимуществ по сравнению с обычными методами нагрева, включая высокую скорость нагрева, высокую однородность распределения тепла по объему нагреваемого тела и низкие теплотери. Возможности микроволнового воздействия можно дополнительно расширить путем его совмещения с другими методами обработки. Так, использование микроволнового нагревания совместно с гидротермальной обработкой позволяет существенно повысить скорость процессов кристаллизации и химического взаимодействия за счет интенсификации диффузии в переменном электромагнитном поле.

В настоящей работе предложена новая методика гидротермально-микроволнового синтеза наночастиц люминесцентных материалов на основе  $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$ . Показано, что предложенная методика позволяет получать слабоагрегированные порошки  $YV_{1-x}P_xO_4:Eu$  с размером частиц в диапазоне от 15 до 50 нм и с распределением близким к монодисперсному. Синтезированные порошки характеризуются сильной люминесценцией с длиной волны 615 нм, соответствующей основному переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  для иона  $Eu^{3+}$ . В работе проведено исследование влияния условий синтеза и фазового состава нанопорошков на их люминесцентные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 09-03-01067-а и 10-02-91167-ГФЕН\_а), а также гранта Президента Российской Федерации для поддержки российских молодых ученых (МК-2607.2011.3).

## СВЯЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНОАЛЮМОКСАНСИЛОКСАНОВ ДЛЯ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Варфоломеев М.С., Щербакова Г.И., Кутинова Н.Б.,  
Жигалов Д.В., Стороженко П.А., Сидоров Д.В., Кривцова Н.С.**

*Федеральное государственное унитарное предприятие ГНЦ РФ  
«Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений»  
105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38,  
e-mail: erret@list.ru*

Известны бескремнеземные связующие на основе органоалюмоксановых соединений<sup>1</sup>, модификацией которых получены иттрийсодержащие органоалюмоксансилоксаны общей формулы:  $[(R^{**}O)_s Y(OH)_t O_r]_k \cdot [Al(OR)_l (OR^*)_x (OH)_z O_y]_m \cdot [Si R^{***}_2 O]_g$ , где  $k, m, g = 3-12$ ;  $s+t+2r = 3$ ;  $l+x+2y+z = 3$ ;  $R - C_n H_{2n+1}$ ,  $n = 2-4$ ;  $R^* - C(CH_3)=CHC(O)C_n H_{2n+1}$ ,  $C(CH_3)=CHC(O)OC_n H_{2n+1}$ ;  $R^{**} - (CH_3)=CHC(O)CH_3$ ,  $R^{***} - OC_2H_5, CH_3, CH_2=CH$ . Эти соединения гидролитически устойчивы на воздухе и хорошо растворимы в углеводородных и спиртовых растворителях, что позволило использовать их для приготовления связующих и пропиточных материалов.

Иттрийсодержащие алюмоксансилоксановые связующие необходимы для изготовления высокотермостойких и высокопрочных керамических форм в прецизионном литье.

Связующие представляют собой 25-30 масс. % растворы иттрийсодержащих органоалюмоксансилоксанов в алифатических спиртах.

С целью получения образцов керамических форм с оптимальными эксплуатационными свойствами исследованы технологические характеристики связующих: вязкость, плотность, смачивающая способность.

### ЛИТЕРАТУРА

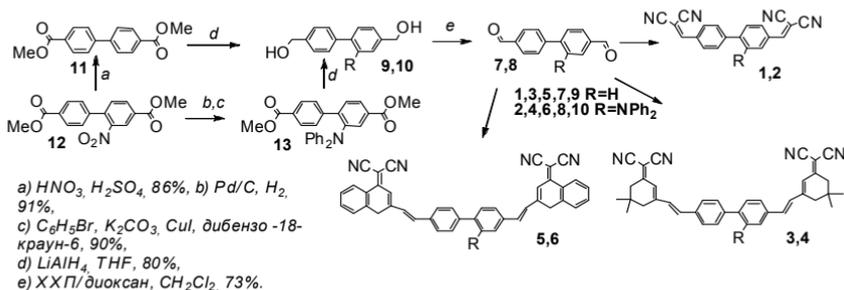
1. Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Стороженко П.А., Ефимов Н. К., Флорина Е. К., Шемаев Б. И., Мушкина А. С. Патент 2276155 РФ, 2006.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ДИЦИАНОМЕТИЛДЕНОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ РЯДА БИФЕНИЛА

**Василевский Д.А., Галиновский Н.А., Ольховик В.К.**

*Институт химии новых материалов Национальной Академии Наук Беларуси, Минск, ул. Ф.Скорины 36, e-mail: dvas@ichnm.basnet.by*

Линейные полисопряженные соединения с внутримолекулярным разделением заряда представляют интерес и активно изучаются как электролюминофоры, органические полупроводники и люминесцирующие ЖК материалы<sup>1</sup>.



Синтез целевых соединений **1-6** содержащих электроноакцепторные дицианометилденевые фрагменты осуществляли конденсацией ароматических альдегидов **7, 8** с соответствующими СН-кислотами в условиях реакции Кневенагеля. Бифенильные диальдегиды были получены с высокими выходами исходя из диметилового эфира 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты **11**.

Согласованное влияние карбоксильной и фенильной групп в последнем позволяет провести нитрование с высокой региоселективностью. Последовательное восстановление нитропроизводного **12** и N-ариллирование бромбензолом по Ульману завершает формирование сильной электронодонорной дифениламинной группы в эфире **13**. Альдегиды **7, 8** получали в 2 стадии восстановлением сложноэфирных групп алюмогидридом лития с последующим окислением хлорхроматом пиридиния спиртов **9, 10**.

Синтезированные соединения **1-6** люминесцируют в красной области спектра и могут представлять интерес в качестве излучающих материалов для OLED. Введение сильной электронодонорной дифениламинной группы приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Wincler B., Meghdadi F., Tasch S, et al. *Synth. Met.* 1999, **102**, 1083.

## МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТОВ

**Васильев А.В., Казин П.Е.**

*Химический факультет МГУ, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1,  
Химический факультет, a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru*

У известных на сегодняшний день датчиков магнитного поля наряду с их достоинствами имеются различные недостатки. СКВИД датчик имеет широкий интервал детектируемых полей, но при этом работает только вблизи  $T_c$  сверхпроводника из которого он сделан, а стоимость его очень высока. Магнитная катушка дешева и имеет высокую стабильность по температуре, но плохо детектирует слабые поля и имеет большие размеры. Датчик Холла достаточно мал, но плохо детектирует слабые поля и имеет сильную зависимость чувствительности от температуры. Датчик на основе ГМС достаточно сбалансирован, но имеет высокую стоимость. Таким образом, представляется актуальным получение датчиков как с большими значениями чувствительности к полю, так и с высокой термической стабильностью.

Известно, что спин-зависимое туннелирование носителей заряда через диэлектрический барьер (ТМС), сильно зависит от температуры, и достигает наибольших значений при низких температурах. С другой стороны, эффект колоссального магнитосопротивления (КМС) оказывается максимальным вблизи температуры Кюри. Если создать композит одновременно с ТМС и КМС, можно рассчитывать на широкий температурный интервал с высоким магнитосопротивлением. Одним из вариантов получения подобных материалов может быть кристаллизация манганита в многокомпонентном оксидном стекле. В результате образуется стеклокерамический композит, в котором зерна манганита находятся в аморфной или кристаллической боратной матрице и разделены диэлектрическими прослойками матричных фаз.

Были получены аморфизованные образцы в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-B}_2\text{O}_3$  и проведена их термоструктуризация при температурах выше температуры стеклования. Показано, что в боратных стеклах в составах с соотношением  $\text{La/Sr} < 1$  первой кристаллизуется фаза бората стронция ( $\text{SrB}_2\text{O}_4$ ), а при соотношении  $\text{La/Sr} > 1$  - фаза бората лантана ( $\text{LaBO}_3$ ). Последней образуется фаза манганита лантано-стронция. Получена стеклокерамика, которая в поле 1000 Э характеризовалась магнитосопротивлением более 3.2 % в интервале температур от 5 до 290 К.

Полученные материалы представляются более дешевой и менее требовательной к технологиям получения альтернативой сенсоров на основе ГМС эффекта.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ И ФЛОКУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ КРЕМНЕКИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНА

**Веляев Ю.О.<sup>1</sup>, Майоров Д.В.<sup>1</sup>, Захаров К.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии (ИХТРЭМС) им. И.В. Тананева КНЦ РАН, Апатиты, Мурманской обл, Академгородок, 26а, Россия, 184209,

E-mail: zotov@chemy.kolasc.net.ru

<sup>2</sup>ЗАО «ХОРС», г. Санкт-Петербург

На основе совместных исследований, проведённых сотрудниками ИХТРЭМС, Горного института и ЦЛ ОАО Апатит разработана и освоена технология производства алюмокремниевого коагулянта флокулянта (АККФ). Суть технологии заключается в 20-30 минутной обработке нефелинового концентрата 11-12%-ной  $H_2SO_4$  с последующим отделением отстаиванием нерастворимого остатка. Полученные растворы, содержащие сернокислый алюминий и растворённую кремнекислоту, выдерживают в течение 4-6 часов для частичной полимеризации кремнекислоты и используют для сгущения пульпы апатитового и нефелинового концентратов, очистки оборотной воды обогатительных фабрик, а также коммунальных стоков. Проведённые испытания установили высокую эффективность АККФ при очистке питьевой воды и различных стоков промышленных предприятий.

Проведены исследования по определению содержания  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – форм кремнекислоты в растворах, полученных при различных режимных условиях сернокислотного разложения нефелина. Установлено, что флокулирующими свойствами обладают только  $\beta$  и  $\gamma$  – формы,  $\alpha$  – форма и гели кремнекислоты такими свойствами не обладают. Определены условия получения растворов с оптимальным содержанием  $\beta$  и  $\gamma$  – форм.

На основе этих исследований разработана усовершенствованная технология получения АККФ. Суть её заключается в кратковременной (5 – 120 секунд) обработке нефелина 25-30%-ной серной кислотой в скоростных реакторах. Значительная температура реакционной массы, развивающаяся за счёт тепла реакции разложения нефелина, и высокая концентрация кремнезёма в жидкой фазе приводит к быстрой полимеризации (поликонденсации) кремнекислоты, поэтому необходимое соотношение  $\beta$  и  $\gamma$  – форм её достигается уже в процессе вскрытия.

При очистке больших объёмов высокомутных вод полученную реакционную массу можно, без отделения нерастворимой части сырья, смешивать с очищаемой водой. При необходимости хранения и транспортировки реагента реакционную массу разбавляют водой и отделяют нерастворимую часть её путём отстаивания, центрифугирования или фильтрации.

## РАЗРАБОТКА ГИБКИХ ПРОИЗВОДСТВ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПЕТРОЛЕЙНЫХ ЭФИРОВ РЕАКТИВНОЙ КВАЛИФИКАЦИИ

**Вендило А.Г., Трохин В.Е., Казаков А.А., Бессарабов А.М.**

*Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ (ФГУП «ИРЕА»), 107076, Москва, Богородский вал 3, e-mail: vas2184@yandex.ru*

Метод получения алифатических углеводородов (пентана, гексана, гептана, нонана, изооктана, декана) квалификации «чистый» и петролейных эфиров заключается в предварительном концентрировании соответствующих технических продуктов на установке предварительной ректификации и выделения целевого продукта из концентрата на установке точной ректификации. Петролейные эфиры требуемых марок получают путем квалификации отходных потоков производства соответствующих алифатических продуктов. В зависимости от физико-химических свойств рабочих веществ, процессы могут проводиться при атмосферном давлении и под вакуумом.

В результате ректификационной очистки мы получаем 6 целевых продуктов (основная фракция) и 12 дополнительных товарных продуктов (предгон, кубовый остаток). Такое сложное многоассортиментное производство наиболее эффективно в рамках гибких автоматизированных производственных систем (ГАПС), обеспечивающих ресурсосберегающую и быструю адаптацию к изменению ассортимента продукции, видов и состава сырья, а также режимов протекания технологических процессов.

При синтезе ГАПС алифатических углеводородов для фиксированного ассортимента производится разбиение массива продуктов по признакам технологического и химического сходства. Так как по обоим признакам мы можем сгруппировать все 6 продуктов (пентан, гексана, гептан, нонан, изооктан, декан), то на следующем этапе решается задача выбора оптимальной последовательности выпуска целевых продуктов. В качестве критерия выбирается фактор минимального загрязнения аппаратуры при выпуске  $i$ -го продукта, предшествующими продуктами (1, ...,  $i-1$ ).

Научные исследования и разработка гибкого производства алифатических углеводородов осуществлялась в рамках перспективной системы компьютерной поддержки – CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта). Внедрение информационных CALS-технологий позволяет не только получить продукцию с высокими качественными характеристиками, но и обеспечить полное сопровождение, включающее всю необходимую документацию в электронном виде.

## ПЕНЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

**Вилкова Н.Г., Еланёва С.И.**

*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,  
440028, г.Пенза, ул. Титова, 28, [kryotr10@pguas.ru](mailto:kryotr10@pguas.ru)*

В последнее десятилетие получены высокоустойчивые пены, стабилизированные твердыми частицами [2]. Изучение свойств данных дисперсных систем (устойчивость пенного слоя к разрушению под действием приложенного перепада давления [1], изменение электропроводности, кратности, дисперсности и объема при сжатии) представляет практическую важность.

Для стабилизации пен использовали кремнезём (Аэросил-380), а также свежееосажденный гидроксид алюминия, который получали действием 2М раствора NaOH на раствор с массовым содержанием сульфата алюминия 3–10%. В качестве гидрофобизаторов применяли гексилламин и масляную кислоту.

Исследованием тонких слоёв пены с помощью метода создания перепада давления в жидкой фазе [1] установлено резкое возрастание их устойчивости при увеличении концентрации твердых частиц. Повышение устойчивости пен при увеличении концентрации твердой фазы обусловлено симбатным увеличением напряжения сдвига и вязкости исходных суспензий. Гелеобразование в дисперсионной среде при увеличении концентрации твердых частиц делает пену более устойчивой к процессу деформации в результате сжатия и сохранению объемной доли жидкости. Увеличение концентрации гидрофобизатора при фиксированном содержании твердых частиц приводит к росту устойчивости пены в условиях создания перепада давления в жидкой фазе соответственно росту краевого угла, но лишь до определенного значения, после которого наблюдается её резкое снижение. Методом седиментационного анализа установлено, что области уменьшения стабильности пен (при увеличении концентрации гидрофобизатора) соответствует рост размеров агрегатов частиц (>100 мкм).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ekerowa D., Kruglyakov P.M. Foam and foam films. Theory, Experiment, Applications. Elsevier Science, Amsterdam, 1998.
2. Horozov T.S. Foam and foam films stabilized by solid particles // Current Opinion in Colloid and Interface Sci., 2008, v.13, p.134–140.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»

## МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ СОСТАВА РАСТВОРА ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

**Винокуров Е.Г., Бондарь В.В., Бурухина Т.Ф.**

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева  
125047 г. Москва, Россия, Миусская пл., д. 9, e-mail: vin@mustr.ru*

Разработаны математические модели выбора лигандов и концентраций основных компонентов растворов комплексных соединений (КС) для электроосаждения сплавов [1]. Методология разработки составов растворов включает несколько этапов.

1. Сбор необходимой информации для построения математических моделей выбора лигандов.

2. Построение вероятностно-термодинамической модели и её решение для выделения предпочтительной области ( $\Omega$ ) значений  $\frac{\lg \beta_A^\circ}{n_A}$ ,  $\frac{\lg \beta_B^\circ}{n_B}$ .

3. Сравнение экспериментально установленных и прогнозируемых вероятностно-термодинамической моделью пар значений  $\frac{\lg \beta_A^\circ}{n_A}$ ,  $\frac{\lg \beta_B^\circ}{n_B}$ .

Если лиганд(ы) образуют с ионами металлов А и В комплексные соединения, для которых пары значений принадлежат области  $\Omega$ , то на основе этих КС может быть приготовлен раствор для электроосаждения сплава А-В. Выбор наиболее приемлемого лиганда осуществляется на основе дополнительной информации, например, о сырьевой базе, токсичности или стоимости компонента и др.

4. Для выбранных на предыдущем этапе КС строят математическую модель определения допустимой области общих концентраций ионов металлов А и В и выделяют область допустимых концентраций  $c_B$ ,  $c_A$ . Для экспериментальной проверки выбирают точечное решение модели и затем такую концентрацию лиганда, чтобы образующиеся в растворе комплексные соединения соответствовали прогнозируемому на этапе 3 составу.

5. Экспериментальная проверка выводов моделей.

6. Выделение показателей качества и проведение оптимизации состава раствора (на множестве решений, полученных на этапе 4) известными методами.

Применение описанной выше методологии проиллюстрировано на примерах электроосаждения сплавов Cu-Zn, Sn-Co, Cu-Co и др.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Винокуров Е. Г., Бондарь В. В. Модельные представления для описания и прогнозирования электроосаждения сплавов. – М. : ВИНТИ, 2009. – 164 с.

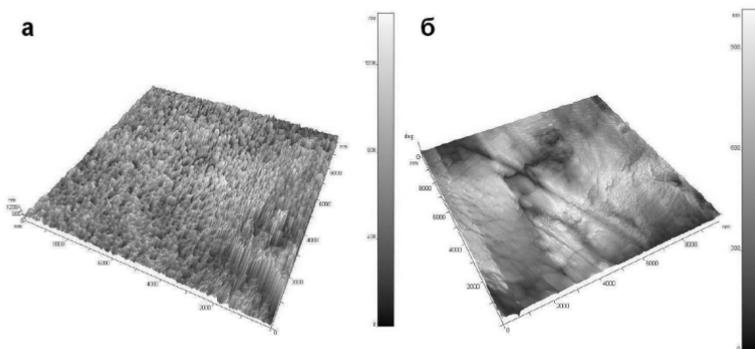
## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ НА СТРОЕНИЕ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

**Вихарев А.В., Вихарев А.А., Иванов С.Г.**

*Алтайский государственный технический университет  
им. И.И. Ползунова, 656038, Барнаул, пр. Ленина, 46, alvics2000@mail.ru*

Работы по изучению анодного оксида алюминия (АОА) не привели к выработке доминирующего взгляда на механизм его формирования и структуру. В данной работе показано, что формирующее напряжение напрямую связано с концентрацией анионов, встраивающихся в анодные оксидные пленки (АОП) (структурные анионы). Проведенный химический анализ разных АОП показал, что атомное соотношение алюминия и кислорода в них близко к стехиометрическому ( $Al_2O_3$ ) и практически не зависит от природы и состава электролита и формирующего напряжения. Однако строение АОП и состав зависят от вида электролита, что позволяет получать пленки с различными свойствами.

Анализ АОП методами сканирующей зондовой микроскопии показал явное различие анодных пленок. Примеры приведены на рисунках: пленки, сформированные постоянным (а) и переменным (б) током в щавелевой кислоте.



Различия в структуре АОП обусловлены влиянием структурных анионов на формирование пленки. АОА имеют структуру, которую можно назвать клатратной, по аналогии с известными соединениями. Они имеют каркас из  $Al_2O_3$  – это «хозяин» и закапсулированные структурные анионы – «гости». Состав оксидной матрицы «хозяина» не зависит от электролита и условий анодирования, а состав АОП определяется наличием «гостей» – структурных анионов и зависит от свойств электролита и режимов анодирования. Посредством введения тех или иных структурных анионов можно эффективно управлять составом, структурой и свойствами АОП.

## ТЕРМОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РЕЗВЕРАТРОЛА И ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖИ

**Войтова В.М., Сенчихин И.Н., Полунин К.Е., Полунина И.А.,  
Ульянов А.В, Буряк А.К., Ролдугин В.И.**

*УРАН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31  
e-mail: polunina@phycha.ac.ru*

Термостойкость композитов на основе самоорганизующихся молекул, иммобилизованных на поверхности твердой фазы, имеет огромное значение для практического использования различных сенсоров и датчиков. Однако иммобилизация биоактивных соединений на поверхности твердой фазы может существенно изменить физико-химические свойства компонентов и нуждается в тщательном исследовании.

Цель данного исследования – изучение физико-химических свойств композитов на основе резвератрола, иммобилизованного на поверхности графитированной термической сажи (ГТС). В работе сопоставлены данные о термоллизе чистого и иммобилизованного на поверхности ГТС резвератрола, полученные методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термодесорбционной хромато-масс-спектрометрии (ТДМС). Определено количество выделяющихся продуктов пиролиза, идентифицирован их состав, количественно охарактеризованы тепловые эффекты процессов десорбции и деструкции резвератрола.

Проведенные исследования позволили установить, что процесс термоллиза резвератрола на ГТС описывается кривой с несколькими эндометрическими пиками в области 30 - 600°C. Примерно 80% адсорбированного резвератрола разрушается при нагревании выше 300°C. Идентификация продуктов термоллиза методом ТДМС позволила обнаружить небольшое содержание ароматических соединений как меньшей, так и большей массы, чем резвератрол.

Таким образом, термоллиз композита на основе резвератрола и ГТС сопровождается десорбцией и деструкцией резвератрола, а также продуктов его поверхностной трансформации, образующих с поверхностью связи различной прочности. Иммобилизация резвератрола на поверхности ГТС повышает термостойкость композита – его деструкция наблюдается при 400°C, что на 150°C выше, чем температура сублимации и разрушения чистого резвератрола.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 09-08-01231.

## КОНТРОЛЬ ДЕСТРУКЦИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ МЕТОДОМ РДР

**Волков И.В., Глухов В.В., Кимельблат В.И.**

*Казанский государственный технологический университет,  
420015, Казань, ул.К.Маркса, 68, e-mail: ivvolkov@mail.ru*

В процессах компаундирования и переработки полиолефинов происходит термоокислительная, механическая деструкция, а также шивка. В результате этих процессов происходят, как правило, нежелательные изменения макромолекулярной структуры и соответственно свойств материалов.

В связи с экспериментальными трудностями, возникающими при изучении ММР многих полимеров растворными методами, предпринято большое число исследований с целью разработки многочисленных безрастворных методов исследования молекулярных характеристик полимеров. Спектр времен релаксации связан с ММР полимеров, поэтому многие исследователи предпочитают оценивать изменения макромолекулярной структуры, используя релаксационные свойства полимеров. К числу безрастворных процедур оценки ММР, также, относится метод релаксации давления расплавов (РДР) [1]. Он основан на обработке данных падения давления в цилиндре капиллярного вискозиметра (функций РДР), с целью получения непрерывных спектров времен релаксации.

В качестве объектов исследования были выбраны композиции на основе различных марок полиолефинов. Образцы с добавлением и без стабилизирующих систем подвергали термомеханодеструкции в смесительной камере пластикордера "Vrabender" в режиме наиболее полно воспроизводящим промышленный процесс компаундирования и переработки.

Интенсивность процессов деструкции и шивания, а также эффективность стабилизирующих систем при переработке для полиолефинов и композиций на их основе оценивали по изменениям макромолекулярной структуры методом РДР.

На основании результатов исследований предложены оптимизированные стабилизирующие системы для экструзионных марок сополимеров полиэтилена, а также полипропилена.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кимельблат В.И., Волков И.В. Релаксационные характеристики расплавов полимеров и их связь со свойствами композиций. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2006. – 188 с.

## ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЧЕРЕЗ ФОСФОЛИПИДНУЮ ПОРИСТУЮ МЕМБРАНУ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ТИАДИАЗОЛА – ПЕРСПЕКТИВНЫХ НЕЙРОПРОТЕКТОРНЫХ И АНТИ-ДЕМЕНЦИОННЫХ ПРЕПАРАТОВ

**Волкова<sup>1</sup> Т.В., Бун-Конг<sup>2</sup> Ч., Прошин<sup>3</sup> А.Н., Перлович<sup>1</sup> Г.Л.**

<sup>1</sup>*Институт Химии Растворов, Российская Академия Наук, 153045 Иваново, Россия, ул.Академическая., 1, e-mail: vtv@isc-ras.ru*

<sup>2</sup>*Ивановский Химико-технологический Университет, Иваново, Россия*

<sup>3</sup>*Институт Физиологически Активных Веществ, Российской Академии Наук, 142432, Черноголовка, Россия*

Соединения класса тиадиазолов известны как потенциальные препараты терапии болезни Альцгеймера. Деменция такого типа приводит к уничтожению нервных клеток и их рецепторов, поэтому направленный поиск препаратов, подавляющих разрушение нервной системы, является актуальной задачей. В настоящей работе изучены производные 1,2,4-тиадиазола: 1-[(5-(4-фторо-фенил амино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ол; 1-[(5-(4-фторо-, 5-хлоро-фенил амино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ол; 1-[(5-(4- хлоро-фенил амино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ол.

Молекулы лекарственного препарата преодолевают в живых системах различные мембранные барьеры. Типы барьеров включают клетки эпителия желудочно-кишечного тракта, стенки кровеносных капилляров, клетки печени, клубочки сосудов в почках, ограничительные барьеры органов (например, кровь - мозг) и мембраны клеток мишеней. Мембраны обладают различной проницаемостью, обусловленной различием состава смеси липидов, что влияет на процесс пассивной диффузии. Пассивная диффузия является доминирующим механизмом при адсорбции большинства коммерческих препаратов. А определение проницаемости очень важно в процессе скрининга. Хотя ключевым свойством потенциального лекарственного препарата является родство к рецепторам в человеческом организме, такие параметры скрининга как растворимость, распределение между несмешивающимися фазами, абсорбция, активный и пассивный транспорт также очень важны. Чтобы проанализировать указанные свойства, определены термодинамические характеристики процессов сублимации, растворимости и сольватации в буферном растворе, н-гексане и н-октаноле в широком температурном интервале.

The present research has been supported by the program of the presidium of Russian Academy of Sciences "Fundamental science for medicine", the program "Medical and biomolecular chemistry" and by the Russian Foundation for Basic Research (project No.09-03-00057).

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНОГЛИНУ

**Вольфсон С.И., Нигматуллина А.И., Охотина Н.А.,  
Сабиров Р.К., Шалдыбина М.Е.**

*Казанский государственный технологический университет,  
К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия  
okhna@mail.ru*

Исследовано влияние «органобентонита Cloisite 15A» – природного ММТ, модифицированного четвертичными аммониевыми солями, на процесс получения и свойства ДТЭП на основе СКН-18 и ПП. Фазовый состав монтмориллонитовой глины и структурные характеристики монтмориллонита изучены методом порошковой рентгенографии (XRD).

ДТЭП изготавливались в смесительной камере пластикордера «Brabender» при введении органоглины в дозировке до 7 мас. ч. на 100 мас.ч. полимера как в полиолефиновую, так и в каучуковую фазы. Полученные композиции экструдировались через шелевую головку пластикордера, из ленты материала изготавливались образцы для испытаний.

Установлено, что введение 1-3 мас. ч. монтмориллонита приводит к повышению упруго-прочностных характеристик динамических термоэластопластов, в частности, модуль упругости возрастает на 27-54%. Улучшаются и термические свойства ДТЭП. Так, температура начала деструкции, равная 269°C для исходного ДТЭП, повышается до 350°C для ДТЭП с 1 мас. ч. ММТ и 343°C – для ДТЭП с 3 мас.ч. ММТ. Исследована также стойкость ДТЭП к действию агрессивных сред. Показано, что введение монтмориллонита уменьшает степень набухания и, следовательно, повышает стойкость к действию агрессивных сред.

Результаты реологических исследований (МРТ Monsanto, температура 170-210°C) и оценки упруго-гистерезисных характеристик композиций (динамический реометр RPA 2000, диапазон деформации от 0 до 10%, температуры – от 40 до 130°C, частоты – от 0,1 до 10 Гц) также показали положительное влияние слоистого наполнителя на свойства.

Исследование полученных композиций методом XRD позволяет объяснить улучшение физико-механических ДТЭП эксфолиацией наноразмерных частиц монтмориллонита в полимерной матрице. В настоящее время проводятся исследования по модификации динамических термоэластопластов бентонитовыми глинами отечественного происхождения.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № П 866 от 25.05.2010.

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ СИНТЕЗА И СТАБИЛИЗАЦИИ ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

**Воронцова К.А., Печищева Н.В., Ходаковская И.В., Щепеткин А.А.**

*Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101  
e-mail: kvorontsova@uralweb.ru*

Наночастицы серебра (Ag-НЧ), имея наибольшую из всех металлических наночастиц интенсивность полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в видимой области<sup>1</sup>, обладают уникальной способностью усиливать сигнал флуоресценции и комбинационного рассеяния молекул органических соединений, находящихся в непосредственной близости от них. Это применяется для решения некоторых аналитических задач в биохимии, фармацевтике, экологическом мониторинге<sup>2,3</sup>. Но использование Ag-НЧ в научных и прикладных целях ограничивается их нестабильностью в водных растворах.

Ряд работ<sup>4-7</sup> посвящен синтезу Ag-НЧ в водном растворе методом химического восстановления, но систематического сравнительного исследования их стабильности, размера и полидисперсности при получении разными способами не проводилось.

В данной работе мы опробовали различные варианты синтеза Ag-НЧ из водного раствора  $\text{AgNO}_3$ , где восстановителями были  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  и  $\text{NaBH}_4$ , глюкоза, аскорбиновая кислота, циклодекстрины, для интенсификации восстановления применяли нагрев, обработку микроволновым и УФ-излучением. При необходимости для дополнительной стабилизации Ag-НЧ был использован ряд катионных и анионных ПАВ.

Наблюдения за полосой ППР приготовленных золей позволили сделать выбор наиболее простого и экологичного способа получения стабильных Ag-НЧ – одновременное восстановление и стабилизация щелочным раствором  $\beta$ -циклодекстрина при обработке микроволновым излучением. В спектрах поглощения полученных гидрозолей наблюдаются узкие полосы ППР с максимумом 402 нм, которые сохраняют свою интенсивность и полуширину в течение, по крайней мере, 1 года.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов Б.Г. *Рос. Хим. Ж.*, 2001, **55**, 3, 20-30.
2. Jana N.R. *Analyst*, 2003, **128**, 954-956.
3. Geddes C.D. et al. *J. Comb. Chem. High Throughput Screen*, 2003, **6**, 109-117.
4. Pillai Z.S., Kamat P.V. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 3, 945-951.
5. Jana N.R., Gearheart L., Murphy C.J. *Chem. Commun.*, 2001, **7**, 617-618.
6. Vertelov G.K. et al. *Nanotechnology*, 2008, **19**, 355707.
7. Jaiswal S., Duffy B., Jaiswal A.K. *Int. J. of Antimic. Agents*, 2010, **36**, 280-283.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума УрО РАН (проекты № 09-П-3-1022, № 10-3-ИП-284).

## ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ: НАНОРАЗМЕРНЫЕ ФАЗЫ В ДВУХФАЗНЫХ МЕТОДАХ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

**Воротынцев В.М., Малышев В.М.**

*Нижегородский государственный технический университет  
им. П.Е. Алексеева, 603950, г Нижний Новгород, ул. Минина, 24,  
vlad@vorotyn.nnov.ru*

Газовые гидраты являются одним из важнейших технологических компонентов в газовой и нефтегазовой промышленности. Их образование может существенно изменить условия добычи и транспортировки газов. Вместе с тем представляет значительный интерес рассмотрение газовых гидратов как наноразмерной фазы при разделении газовых компонентов, как при добыче и транспортировке природного газа, так и при разделении и очистке газовых смесей. Метод изоморфного соосаждения в виде газового гидрата, названный газогидратной кристаллизацией является одним из новых перспективных кристаллизационных способов очистки и разделения газовых смесей. В работе рассмотрены структурные особенности газовых гидратов в виде наноразмерных фаз. Выполнен анализ существующих физико-химических моделей их образования и приведен алгоритм расчета параметров, влияющих на эффективность очистки газов. Разработаны методики расчета коэффициентов распределения компонентов смеси между фазами в процессе газогидратной кристаллизации. Проведена оценка влияния вида потенциала взаимодействия на точность расчета параметров газовых гидратов (давления паров воды над его поверхностью, коэффициентов распределения). Предложена методика экспериментального определения коэффициентов распределения газовой смеси в процессе газогидратной кристаллизации и методика математической обработки экспериментальных данных. Предложена методика определения параметров потенциала Кихара и Леннарда – Джонса из данных о коэффициенте распределения компонентов газовой смеси при газогидратной кристаллизации. Предложены математические модели трех вариантов организации газогидратной кристаллизацией: кристаллизация при постоянном давлении, метод направленной кристаллизации и непрерывная газогидратная кристаллизация. Экспериментально показано, что при соответствующих условиях газогидратные методы разделения и очистки газов могут обладать достаточно высокой эффективностью и использоваться в практике разделения и очистки газов (например  $\text{SF}_6$  и  $\text{CF}_4$ ).

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ И ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

**Воротынцев И.В.**

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
603950, Нижний Новгород, Минина, 24, ilyavorotyntsev@gmail.com*

В современной науке и технике широкое распространение получили технологии разделения и очистки газов. Во многих отраслях химической и нефтехимической промышленности эти технологии необходимы для разделения газовых смесей, как в процессе синтеза и последующей очистки газов, так и при разделении природных воздушных и углеводородных газовых смесей.

Для практической реализации большой интерес представляют новые методы разделения, обладающие низким уровнем энергопотребления, а также высокой промышленной и экологической безопасностью. К таким методам можно отнести мембранные методы разделения. В тоже время, и традиционные дистилляционные, сорбционные и кристаллизационные методы могут использоваться более эффективно при осознанном выборе и расчете условий проведения процесса в гибридных схемах разделения и глубокой очистки газов. Описаны подходы по получению высокочистых веществ нового поколения являются адекватных ответом на необходимость получения веществ с новым, более высоким уровнем чистоты, но при низких затратах на его получение, а также экологичностью и безопасностью всего технологического процесса. И такие отрасли, как химическая, нефтехимическая, фармацевтическая, электронная в нашей стране и, особенно за рубежом, быстро эволюционируют и требуют инноваций. В связи с этими требованиями и должны развиваться новые методы получения высокочистых газов.

В настоящей работе были рассмотрены физико-химические основы двухфазных методов, а также новых – мембранных методов разделения и глубокой очистки газов в широком интервале значений температуры и давления. Разработаны гибридные схемы разделения и глубокой очистки газов, что позволило создать энергоэффективные технологии глубокой очистки  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{CF}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}$ , часть из которых уже внедрена в производство.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг. Государственный контракт № П2265 от 13.11.2009 г. и № П2537 от 20.11.2009 г.

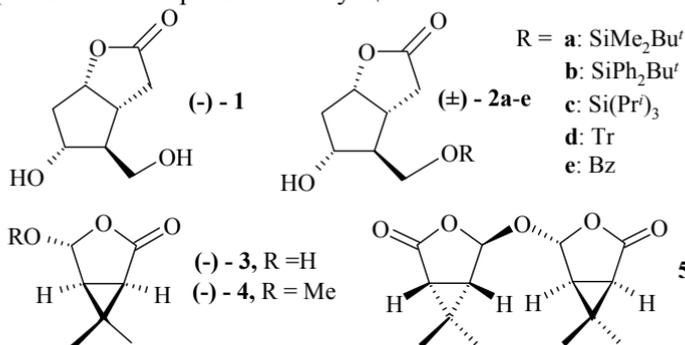
## ПРАКТИЧНЫЙ ВАРИАНТ ОПТИЧЕСКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ЛАКТОНДИОЛА КОРИ

Востриков Н.С., Лоза В.В., Мифтахов М.С.

Институт органической химии Уфимского научного центра  
Российской Академии наук, 450054, Уфа, проспект Октября, 71  
e-mail: bioreg@anrb.ru

В синтезах простагландинов бициклический лактон **1** и производные, известные как лактон Кори, с корректной стереохимией хиральных центров в циклопентановом ядре наилучшим образом подготовлены для последующего построения боковых цепей и выхода к целевым простагландинам. Синтезы ( $\pm$ )-**1** хорошо разработаны.<sup>1,2</sup> Основные трудности связаны с оптическим расщеплением лактондиола Кори и производных.

В данной работе мы исследовали возможности расщепления рацемических блоков **2a-e** на энантимеры с использованием реакции ацеталеобразования с хиральным полуацеталем **3**.



Полученные селективной защитой первичной гидроксильной группы рацемического лактондиола Кори ( $\pm$ )-**1** блоки **2a-e** гладко реагировали с **3**, давая диастереомерные смеси ациалей. Диастереомерные ациалы из **2a,c,e** имели заметно отличающиеся значения  $\Delta R_f$  и были легко разделены колоночной хроматографией на SiO<sub>2</sub>. Регенерация хиральных (-)-**2a,c,e** удастся недолгим выдерживанием диастереомера в кипящем MeOH, содержащем каталитические количества PPTS. При этом хиральное вспомогательное вещество «высвобождается» в виде метилацетата **4**, также наблюдается образование минорного димера **5** (5-10%). Последние могут быть превращены в **3** кислотным гидролизом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Tömösközi I., Gruber L., Kovács C., Szekely I., et al. *Tetrahedron Lett.* 1976, **50**, 4639.
2. Толстикова Г.А., Мифтахов М.С., Востриков Н.С. и др. *ЖОрХ*, 1984, **20**, 221.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АМОРФИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ МЕТОДОМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗВЕШИВАНИЯ

**Вялова А.Н., Рожкова О.В., Голованов Р.Ю., Почивалов К.В., Мизеровский Л.Н.**

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Россия, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1, www\_anita@mail.ru*

Гидростатическое взвешивание частично кристаллических полимеров в инертных по отношению к ним жидкостях является удобным экспериментальным методом при изучении протекания структурных превращений в таких полимерах с изменением температуры, при оценке длительности достижения в них термомеханического равновесия между сосуществующими областями с различным уровнем порядка в расположении мономерных звеньев<sup>1</sup> и при определении истинной температуры полной аморфизации таких полимеров.

Цель работы – исследование указанным методом процесса аморфизации при повышении температуры двух образцов ПЭНП, отличающихся термической предысторией их получения. Первый образец был получен путем охлаждения расплава ПЭНП до комнатной температуры на воздухе со скоростью ~ 2 градуса в минуту, а второй – в условиях ступенчатого охлаждения расплава до комнатной температуры с шагом 5 °С и последующей выдержке при каждой температуре в течение 6 часов. В качестве инертной жидкости использовался ПМС-20. Гидростатическое взвешивание образцов проводилось при ступенчатом повышении температуры в интервале 25 – 140 °С на описанной ранее установке<sup>2</sup>.

В результате выполненных экспериментов были получены три типа кинетических кривых изменения плотности (ниспадающий с насыщением, проходящий через минимум и параллельный оси абсцисс), отражающие, соответственно, процессы только аморфизации, аморфизации и дополнительной кристаллизации и отсутствия протекания каких-либо структурных превращений в полимере. Анализ совокупности полученных кинетических кривых показал, что переход от твердого ПЭНП, обладающего сеткой межмолекулярных связей в виде кристаллитов к жидкому (расплаву), где эта сетка отсутствует, происходит независимо от термической предыстории образца при температуре, равной 111,2°С, которая является истинной температурой полной аморфизации полимера.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Почивалов К.В., Рожкова О.В., Вялова А.Н., Голованов Р.Ю., Баранников В.П., Мизеровский Л.Н. *Химические волокна*, 2011, в печати.
2. Мизеровский Л. Н., Почивалов К. В., Афанасьева В. В. *Высокомолек. соединения. А.* 2010. Т. 52. №10. С. 1715.

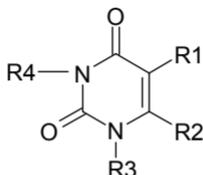
## УРАЦИЛЫ КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

**Габитов И.Т., Мустафин А.Г., Ахметханов Р.М.**

*Башкирский государственный университет,  
450074, г. Уфа, ул. 3. Валиди, 32  
E-mail: gabitov\_ildar@mail.ru*

Известно, что урацилы проявляют высокую ингибирующую эффективность при радикально-цепном окислении органических соединений, что предполагает возможность потенциального проявления урацилами стабилизирующего действия при термоокислительном распаде ПВХ. В этой связи выявление и изучение возможностей и закономерностей стабилизирующего действия урацилов в отношении деструкции ПВХ является научно и практически значимой задачей.

В качестве объектов исследования использовались урацилы следующей общей формулы:



где  $R_1=R_2=R_3=R_4=H$  - урацил(I),  $R_1=CH_3$ ,  $R_2=R_3=R_4=H$  - 5-метилурацил(II),  $R_2=CH_3$ ,  $R_1=R_3=R_4=H$  - 6-метилурацил(III),  $R_1=OH$ ,  $R_2=CH_3$ ,  $R_3=R_4=H$  - 5-гидрокси-6-метилурацил(IV),  $R_1=F$ ,  $R_2=R_3=R_4=H$  - 5-фторурацил(V),  $R_1=Br$ ,  $R_2=CH_3$ ,  $R_3=R_4=H$  - 5-бром-6-метилурацил(VI),  $R_1=NO_2$ ,  $R_2=CH_3$ ,  $R_3=R_4=H$  - 5-нитро-6-метилурацил(VII),  $R_1=NH_2$ ,  $R_2=CH_3$ ,  $R_3=R_4=H$  - 5-амино-6-метилурацил(VIII),  $R_1=H$ ,  $R_2=R_3=R_4=CH_3$  - 1,3,6-триметилурацил(IX),  $R_2=H$ ,  $R_1=R_3=R_4=CH_3$  - 1,3,5-триметилурацил(X),  $R_2=NH_2$ ,  $R_1=R_3=R_4=H$  - 6-аминоурацил(XI).

В условиях термоокислительного распада жесткого и пластифицированного ПВХ в присутствии урацилов из изученного ряда добавок 5-гидрокси-6-метилурацил, 6-аминоурацил и 5-амино-6-метилурацил проявляют высокую антиокислительную активность в отношении распада полимера. Максимальное снижение скорости термоокислительного распада полимера наблюдается при введении урацилов 0,2 мас.ч./100 мас.ч. ПВХ.

Сравнение антиокислительной активности 5-гидрокси-6-метилурацила с дифенилолпропаном показало, что урацил по эффективности незначительно уступает промышленному антиоксиданту и может быть использован при разработке новых ПВХ-материалов.

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ДЕНИТРИФИКАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, ОБРАБОТАННОЙ УЛЬТРАЗВУКОМ

**Гавриленко А.В., Папина К.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.**

*Тверской государственный технический университет  
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22 (science@science.tver.ru)*

Создание новых и разработка способов модификации традиционных катализаторов является не единственным способом повышения эффективности каталитических процессов. Так, одним из бурно развивающихся направлений в химии и химической технологии является применение ультразвукового воздействия в реакциях органического синтеза.

Целью работы является исследование процесса каталитического восстановления нитратов водородом при использовании Pd-содержащего биметаллического гетерогенного катализатора Pd-Cu (4:1)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4.7% Pd), как обработанного ультразвуковым воздействием, так и приготовленного без УЗВ.

В процессе выполнения экспериментов с целью выявления оптимальных факторов и условий денитрификации в системе варьируются концентрация каталитически активных центров, а также температура и продолжительность опыта, параметры УЗВ, позволяющие оказывать на каталитический контакт неразрушающее активирующее и регенерирующее влияние.

Изучена кинетика восстановления нитратов, а также влияние следующих параметров: количества катализатора, начальной концентрации субстрата и температуры на скорость процесса гидрирования и механизм реакции. Проведено определение массовых валовых содержаний химических элементов методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), степеней окисления металлов, находящихся на носителе методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии образцов и поверхностных характеристик катализаторов, в том числе определение площади поверхности и распределение пор по объему в зависимости от их диаметра.

Степень конверсии процесса составила 95 %. Разработанная технология может быть использована для денитрификации питьевой и сточной воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки.

## ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

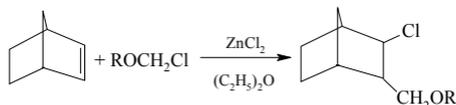
Гаджиев М.М., Мирзоева М.Р., Гусейнова Р.А., Микаилова Г.Р.

Бакинский Государственный Университет, 1148, Баку, 3.Халилов, 23  
e-mail: gunaymikailova@mail.ru

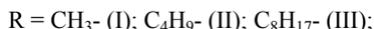
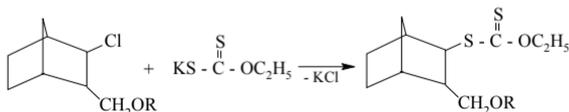
Органические соединения, содержащие в своем составе азот и серу, являются высококачественными ингибиторами коррозии металлов, а также эффективными флотореагентами для обогащения руд цветных металлов [1-3].

Руководствуясь этим, нами были синтезированы различные производные норборнана, содержащие в своем составе азот и серу. Синтез новых азот- и серусодержащих соединений осуществляли следующим образом:

Вначале синтезированы  $\gamma$ -хлорэфиры норборнана по известной методике [4].

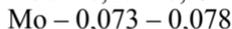
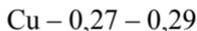


Затем  $\gamma$ -хлорэфиры норборнана были конденсированы с калийэтилк-сантогенатом:



Структура синтезированных соединений была доказана ИК-спектроскопией.

Флотационные испытания реагентов (I), (II) и (III) проводились на медно-молибденовой руде Парагачайского месторождения со средним содержанием цветных металлов:



Режим флотации и полученные данные лабораторных испытаний по разработанному оптимальному режиму показали, что реагенты (II) и (III) дают удовлетворительные результаты.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Шукюрова А. Ф., Гаджиев М. М., Мирзоева М. Р. // *Химические проблемы*. 2008, **4**, с. 719-722.
2. Гаджиев М. М., Байрамов М. Р., Гасымова Ш.З. // *Защита металлов*. 1997, **6**, с. 678-682.
3. Улич Г.Г., Ревн Р.У. *Коррозия и борьба с ней*. Пер. с англ. л.: Химия, 1989, с. 340.
4. Гаджиев М. М., Байрамов М. Р., Гусейнова Р. А. и др. // *Азербайджанский химический журнал*, 2005, **2**, с. 63-66.

**ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИЕ ЛИОТРОПНЫЕ ТЕМПЛАТЫ  
В СИНТЕЗЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**Галеева А.И.<sup>a</sup>, Селиванова Н.М.<sup>a</sup>, Галявиев И.Р.<sup>b</sup>,  
Галяметдинов Ю.Г.<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Казанский государственный технологический университет,  
Казань, 420015, ул. К.Маркса 68,  
e-mail: galeeva-alija@mail.ru

<sup>b</sup> Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН,  
Казань, 420111, ул. Сибирский тракт, 10/7

Привлекательная особенность направленного темплатного синтеза - возможность передачи структуры темплата получаемому наноматериалу [1]. В настоящей работе в качестве темплата использованы лантаноидсодержащие лиотропные мезофазы. Проводилось исследование процессов самоорганизации в водных и водно-деканольных растворах ПАВ ( $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$ ,  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4H$ ,  $CH_3(CH_2)_{11}N(O)(CH_3)_2$ ) в присутствии ионов лантаноидов ( $Ln^{III}=La, Eu, Gd$ ), как предшественников новых лантаноидсодержащих лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК), методами тензиометрии, ДРС и ЭПР. Введение деканола служит дополнительным фактором регулирования геометрических параметров мицеллярных агрегатов, и как следствие, влияет на надмолекулярную организацию образуемых ими лиомезофаз. Получены nanoорганизованные среды – лиотропные лантаноидсодержащие ЖК, стабильные в широком температурном и концентрационном диапазоне и обладающие эффективной люминесценцией. Синтезированные системы в зависимости от мольного соотношения ПАВ: $Ln$ , в различных концентрационных пределах, формируют разные типы ЛЖК фаз: гексагональную, ламеллярную, нематическую. Проведено исследование ориентационного поведения созданных систем в магнитных полях и при взаимодействии с полимерными ориентантами. При ориентации образца относительно плоскости поляризации источника возбуждения интенсивность люминесценции возрастает до 36%. Предложенные в работе методы синтеза лантаноидсодержащих мезофаз, могут быть использованы для создания темплатных сред.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Wang C., Chen D., Jiao X. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2009, **10**, 023001.
2. Selivanova N.M., Galeeva A.I., Vandyukov A.E., Galyametdinov Yu.G. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2010, **59**, 469.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 11-03-00679-а.

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ, МОДЕЛИРУЮЩИХ СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИУРЕТАНОВ С УЧАСТИЕМ ТИОДИГЛИКОЛЯ

**Галеева Э.И., Бакирова И.Н.**

*Казанский государственный технологический университет  
420015, Казань, К. Маркса 68, e-mail: galeeva-el@mail.ru*

Реакции уретанообразования и алкоголиза лежат соответственно в основе процессов получения полиуретанов (ПУ) и химической деструкции их отходов. В качестве гидроксилсодержащего соединения для этих превращений широкое распространение получил 1,4-бутандиол (БД). Ранее [1], в качестве альтернативы БД, впервые было предложено использовать тиодигликоль (ТДГ).

В настоящем сообщении представлены результаты исследования кинетики реакций фенилизоциана (ФИЦ) и фенил-N-фенилуретана (ФФУ) с ТДГ, моделирующих соответственно синтез и алкоголиз ПУ. Параллельно, для сравнения, изучались эти же процессы с участием БД.

Исследование взаимодействия рассматриваемых гликолей с ФИЦ проводили при 25 и 60°C в среде хлорбензола. Количество реагентов бралось таким образом, чтобы обеспечивалось эквимольное соотношение изоцианатных и гидроксильных групп. Наблюдаемые константы скоростей обсуждаемых превращений, вычисленные по уравнению второго порядка, и значения энергий активации свидетельствуют о меньшей реакционной способности ТДГ по сравнению с БД.

Алкоголиз ФФУ осуществляли при 80°C в среде хлорбензола при эквимольном соотношении реагентов в присутствии и отсутствии катализатора – октоата олова. Некатализируемые превращения протекают чрезвычайно медленно. Введение катализатора значительно ускоряет процесс. При этом наибольшей константой скорости характеризуется реакция с участием БД.

Таким образом, введение атома серы в углеводородную цепь гликоля ведет к снижению его активности в реакциях с изоцианатом и уретаном.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Галеева Э.И. О путях синтеза серосодержащих олигомеров для полиуретанов / Э.И. Галеева, И.Н. Бакирова // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 2007. – Т. 2. – С. 186.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК № П729.

**РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ  
ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ  
ООО «НИОСТ» - R&D ЗАО «СИБУР - ХОЛДИНГ»**

**Галибеев С.С., Аширов Р.В., Аксенов В.И.,  
Рахматуллин А.И., Казаков Ю.М.**

*ООО «НИОСТ», 634067 Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр.270  
e-mail:office@niost.ru*

В рамках стратегического развития всей компании ЗАО «СИБУР Холдинг» перед научно-исследовательскими лабораториями ООО «НИОСТ» поставлены, активно и успешно решаются самые разнообразные задачи по созданию продуктов глубокой степени передела нефтегазового сырья.

Представлены и обсуждаются результаты научно – исследовательских работ по расширению марочного ассортимента полипропилена, синтезу и свойствам новых типов стат-, блок-сополимеров пропилена с этиленом, а также специальных марок полипропилена для производства биоксиальноориентированных пленок с использованием высокоэффективных каталитических систем.

Разработаны процессы синтеза новых каучуков с улучшенным комплексом характеристик, модифицированных каучуков, мастербетчей на их основе для применения в крупнейших компаниях как РФ, так и зарубежья.

Показаны результаты по созданию и тестированию у потребителей широкого спектра композиционных материалов для автомобильной, кабельной, резино-технической и других отраслей промышленности.

**МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА****Галимова Е.М., Дорожкин В. П.***Нижекамский химико-технологический институт. Ул.**423570, Нижнекамск, Строителей, 47.**E-mail: GalimovaEM@rambler.ru*

Изопреновый каучук (СКИ-3) подвергли новому физическому воздействию: механоактивации. Суть данной технологии заключалась в оказании на вещество ударного воздействия за очень короткое время ( $10^{-5} - 10^{-7}$  с) с большим ускорением, достигающим в некоторых установках (дезинтеграторах) сотен тысяч  $g$ .<sup>1</sup> Механоактивированный образец СКИ-3МА1 получался путём однократного пропуска крошки (размер 1-3 мм) СКИ-3 через дезинтегратор при максимальной линейной скорости движения “пальцев” роторов 135 м/с. Время прохождения через дезинтегратор составляло 60 секунд.<sup>2</sup>

Механоактивация привела к значительным изменениям физических характеристик каучука. Так, температура стеклования исходного СКИ-3, определённая на дифференциальном сканирующем приборе DSC 204 F<sub>1</sub> Phoenix по методике ASTM E 1356-98, составила  $-70C^0$ . После однократной механоактивации  $T_g$  повысилось до  $-67C^0$ .<sup>3</sup> Плотность энергии когезии (ПЭК) у СКИ-3 близка к ранее установленным значениям  $286 \pm 6$  МДж/м<sup>3</sup>, а для СКИ-3МА1 выросла в среднем на 10%.

Механоактивация изопренового каучука приводит к возрастанию упруго-прочностных показателей серных вулканизатов.<sup>4</sup>

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хинт И.А. О четвёртом компоненте технологии. Научно-информационный сборник СКТБ “Дезинтегратор”. Таллин. 1980. с.66-72.
2. Пат. 2315783 РФ. МПК<sup>7</sup> С 08 J 3/20. Способ получения резиновой смеси. Дорожкин В.П., Галимова Е.М., Максимов Д.А. Опубл. 27.01.08. Б.И. №3.
- 3.-4.Галимова Е.М. Механическая активация СКИ-3 и ее влияние на его структуру и свойства: дис...канд. техн. наук.05.17.06. К.: КГТУ,2009.-134.

## ФОРМИРОВАНИЕ АССОЦИАТОВ В ПОЛИЭФИРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НИЗКОЧАСТОТНОЙ АКУСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

**Галиуллин А.Ф.<sup>2</sup>, Мингалеев Н.З.<sup>1</sup>, Зенитова Л.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФКП «Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов», 420033, г. Казань, ул. Светлая, 1,

<sup>2</sup>Казанский государственный технологический университет, 420015, Казань, К. Маркса 68, E-mail:zenit@kstu.ru.

Ранее было выявлено, что при низкочастотной акустической обработке (АО) сложных полиэфиров (ПЭ) в них происходит трансформация ассоциатов, образованных за счет Н-взаимодействий. [1] Последнее отражается в изменении таких физических показателей как вязкость, плотность, показатели преломления, поверхностного натяжения и т.п.

Настоящее исследование посвящено изучению влияния АО на полигоэтиленпропиленгликоли – Лапролы, используемые для получения вспененных полиуретанов, применяемых в качестве мягкой набивки мебели, сидений транспортных средств и т.п.

Исследуемые ПЭ подвергались АО в интервале частот от 0,01 до 20 кГц. Мерой АО являлась разность амплитуд входного и выходного сигналов зависимости амплитуда – частота, выраженной в mV. При этом наибольший «резонансный» максимум наблюдается при частоте АО от 7 до 9 кГц. Время обработки варьировалось от 5 до 40 минут, интенсивность звукового потока (I) равна ~ 2,55 Вт/см<sup>2</sup>. Испытания свойств АО веществ производились сразу после обработки.

Для доказательства образования более упорядоченных структур в ПЭ под действием АО является метод тепловизиометрии. Характер снимков исходного и АО ПЭ подтверждает структурные изменения в результате АО.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Галиуллин А.Ф., К вопросу об акустическом воздействии на гидроксилсодержащие соединения Сообщение 1 / Н.З. Мингалеев, З.Г. Зиннуров, А.Ф. Галиуллин, Л.А. Зенитова // Вестник КГТУ, Казань. - № 1. - 2006. - С.153-156.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы ГК № П729.

## СИНТЕЗ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНА И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С БИОМАКРОМОЛЕКУЛАМИ

**Галухин А.В., Мостовая О.А., Антипин И.С., Коновалов А.И.,  
Стойков И.И.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
г. Казань, Кремлевская 18, e-mail: and\_galuhin@mail.ru*

Макромолекулы с развитой поверхностью, содержащие полиден-татные фрагменты, нашли применение для высокоэффективного молекулярного распознавания различных биологически активных соединений, в том числе и биополимеров. Дендримеры на основе тиакаликсаренов обладают такими привлекательными свойствами, как высокая удельная концентрация центров связывания; развитая поверхность и пористость структуры. Способность функционализированных тиакаликсаренов к молекулярному узнаванию поверхности биомacroмолекул обеспечивается за счет конформационной подвижности отдельных фрагментов связывания («веток» дендримеров) и пространственной организации функциональных групп, формирующих комплементарные участки связывания.

В ходе работы синтезирован ряд дендримеров на основе *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в конфигурации *1,3-альтернат* и прекурсоров для получения гиперразветвленных структур. Структура и состав синтезированных производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена установлены рядом физико-химических методов: одномерной и двумерной ЯМР спектроскопией, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией, данными элементного анализа. Комплексообразующие свойства синтезированных макроциклов по отношению к ДНК из тимуса теленка и молок лосося были изучены комплексом спектроскопических методов: УФ и флуоресцентной спектроскопией, методом динамического светорассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (№ п1107 от 26 августа 2009 г.), Российского фонда фундаментальных исследований (09-03-00426-а) и программы грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (МД-2747.2010.3).

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА И ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО БУТАДИЕНОвого КАУЧУКА. КОМПОЗИЦИИ НА ЕГО ОСНОВЕ

**Ганицев М.П., Рахимов А.И., Марышева М.А.,  
Рахимова Н.А., Желтобрюхов В.Ф.**

*Волгоградский государственный технический университет,  
400131, Россия, Волгоград, пр. Ленина 28, ВолгГТУ,  
E-mail: organic@vstu.ru*

Нами была проведена сополимеризация дициклопентадиена и стирола, входящих в состав жидких продуктов пиролиза фракции C<sub>9</sub> (44% масс. от общей массы фракции) с гидроксилсодержащим низкомолекулярным бутадиеновым каучуком ПДИ1-К (молекулярная масса 3000 – 3500). Сополимеризацию проводили в среде толуола (соотношение каучук – толуол 1:1). Процесс инициировали α,α'-диоксиперилпероксидом (концентрация инициатора менее 1% масс. от массы смеси)<sup>1</sup>. При этом, из ИК-спектров видно, что интенсивность поглощения в области 3400 см<sup>-1</sup>, характерная для валентных колебаний НО- группы, изменяется незначительно, что важно при дальнейшем использовании гидроксилсодержащего сополимера для получения полиуретанов на его основе.

Полученный тройной сополимер нами использован в синтезе полиуретана взаимодействием гидроксильных групп с полиизоционатом в присутствии дибутылдилаурината олова при комнатной температуре<sup>2</sup>.

Полиуретан на основе тройного сополимера обладает улучшенными физико-механическими показателями, такими, как прочность, эластичность, износостойкость. Добавление сополимера дициклопентадиена и стирола, входящих в состав жидких продуктов пиролиза, привело к увеличению прочности композиционных материалов с 16 до 30 кг/см<sup>2</sup>, относительному удлинению от 60% до 150% и твердости от 68 до 76 условных единиц.

Предлагаемая композиция позволяет получать эластичные покрытия, способствующие достижению высоких спортивных результатов, а также более комфортных при эксплуатации.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Рахимов, А. И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979 г. – 392 с., ил.
2. Бондалетов, О. В. Сополимеризация жидких продуктов пиролиза и акриловых мономеров. /Бондалетов О. В., Л. И. Бондалетова, И. В. Тюменцева, В. Г. Бондалетов, В. М. Сутягин./ Ползуновский вестник 2009. № 3. с. 24 – 28.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) В КОЛОННЕ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ ИОНООБМЕННИКА

**Гапеев А.А., Бондарева Л.П., Загорюлько Е.А., Корниенко Т.С.**

*ГОУ ВПО Воронежская государственная технологическая академия  
394000, г.Воронеж, пр-т Революции, д.19  
e-mail: kratos\_1987@mail.ru*

Проблемы рационального комплексного использования сырья и переход на безотходные технологии его переработки являются крайне актуальными. Переработка низкоконцентрированных природных и техногенных материалов, которыми являются промышленные технологические растворы, сточные воды химических и металлургических производств, требует принципиально нового подхода к созданию эффективных методов извлечения ионов металлов. Целью настоящей работы стало определение оптимальных условий выделения и разделения ионов металлов из водного раствора в колонне с неподвижным слоем ионообменника.

Определение условий разделения близких по свойствам ионов меди(II) и никеля(II) проводили на аминофосфоновом полиамфолите Purolite S950. В предварительных опытах определяли физико-химические и технологические свойства сорбента, который селективен к ионам тяжелых металлов, а также исследовали их индивидуальную сорбцию на протонированной и депротонированной формах в статических и динамических условиях. По изотермам ионного обмена, относящимся к I типу, согласно классификации IUPAC, были рассчитаны коэффициенты обмена и сорбционные емкости. Выходные кривые сорбции в динамическом режиме имели s-образную форму и позволили определить динамические емкости Purolite S950 по ионам меди(II) и никеля(II).

Проведенные исследования позволили провести полное разделение ионов металлов из водного раствора на полиамфолите в ОН-форме в три стадии: сорбция смеси ионов металлов в противоточной колонне с неподвижным слоем сорбента с обогащением ими фазы сорбента высушенной, элюирование ионов меди(II) раствором аминокислоты и, наконец, десорбция ионов никеля(II) раствором щелочи. Десорбция ионов никеля(II) предложенным элюентом не происходила, что позволило провести разделения ионов металлов близкой к 100%.

В работе предложено математическое описание процесса выделения ионов металлов, получены расчётные кривые сорбции, которые хорошо коррелируют с экспериментальными.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, государственный контракт № П1041.

## БИНАРНЫЕ СМЕСИ, КАК СРЕДА РАСТВОРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

**Гараева Г.Ф., Спиридонова Р.Р.**

ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»,  
420015, Казань, К. Маркса, 68, e-mail: gulfiya2009@mail.ru

В ранее проведенных работах было показано, что при растворной полимеризации винилацетата, свойства получаемого поливинилацетатного клея зависят от вида растворителя [1]. Также было отмечено, что присутствие воды выше 5% в полимеризационной системе негативно влияет на ход реакции полимеризации. Данное явление объясняется реакциями передачи цепи на растворитель. Поэтому кинетика процесса полимеризации, и средний молекулярный вес полимера будут зависеть от структуры и концентрации растворителя. Если растворитель является полностью инертным и действует только как разбавитель, то его влияние сводится к уменьшению концентрации винилацетата. Скорость полимеризации при этом уменьшается пропорционально уменьшению концентрации мономера [2].

Целью данной исследовательской работы является изучение кинетических закономерностей полимеризации ВА в смесях различных органических растворителей.

В работе изучена кинетика растворной радикальной полимеризации винилацетата при температуре 68-70°C и концентрации инициатора (ДАК), равной  $5,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В качестве растворителей изучались этиловый и *трет*-бутиловый спирты, этилацетат и их смесей. Порядок и константу реакции определяли дифференциальным методом, а константу передачи цепи на растворитель определяли с помощью уравнения Майо [3].

Показано, что полимеризация винилацетата в смеси изучаемых пар растворителей характеризуется низким значением скорости и константы скорости полимеризации по сравнению с полимеризацией в индивидуальных растворителях. Объяснение этому, вероятно, кроется в образовании смешанной сольватной оболочки растворителей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гараева Г.Ф., Гильмханова А.Ф., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М. Сб. статей V Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры 2010», Москва, МГУ, 2010 <http://www.kargin.msu.ru/abstracts.html>
2. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные: в 2 т. Т. 1. Ленинград. Изд-во АН СССР. 1960
3. Кочнев А. М. Спиридонова Р.Р., Галибеев С.С. Химия высокомолекулярных соединений: текст лекций. Казань: изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 2010.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ВЯЖУЩИХ СИСТЕМАХ

**Гаркави М.С., Мельчаева О.К.**

*Магнитогорский государственный технический университет  
им. Г.И. Носова, 455000, Магнитогорск, пр. Ленина, 38,  
e-mail: mgarkavi@mail.ru*

Структурообразование в вяжущих системах - это процесс формирования межчастичных контактов различного типа. Основой для образования контактов в твердеющей системе являются контактные зародыши, возникновение которых является энергетически более выгодным, нежели непосредственное срастание частиц. Возникновение контактных зародышей происходит на активных поверхностных центрах, которые, являясь инициаторами начальных актов гидратации вяжущего вещества, непосредственно участвуют в формировании межчастичных контактов.<sup>1</sup> В целом процесс образования контактов можно представить следующей схемой:



где АЦ – активный центр; КЗ – контактный зародыш; К – межчастичный контакт.

Регулирование структурообразования обеспечивается, как правило, внешними воздействиями на активные поверхностные центры или на контактные зародыши. Математическое моделирование процесса образования контактов показало, что эти воздействия должны быть направлены на увеличение КПД превращения активных центров в контактные зародыши и скорости этого процесса.

Одним из перспективных методов воздействия на вяжущую систему является разрядно-импульсное воздействие (РИВ). Сущность метода заключается в создании в вяжущей системе высоковольтного электрического разряда длительностью 0,8...1 мкс и плотностью энергии  $10^{13} \dots 10^{14}$  Дж/м<sup>3</sup>. При таком воздействии происходит возбуждение имеющихся активных центров и создание новых за счет увеличения реакционной поверхности. Это обуславливает возрастание числа контактных зародышей в системе и соответствующее увеличение числа межчастичных контактов. В результате возбуждения активных поверхностных центров стимулируется преимущественное образование наноразмерных волокнистых гидросиликатов кальция. Эти новообразования обеспечивают наноструктурирование межфазных граничных слоев, что также способствует повышению прочности вяжущей системы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сычев М.М. Проблемные вопросы гидратации и твердения цементов // Цемент. – 1986. - № 9. – С. 11-14.

## РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ

**Герасимов А.В.,<sup>а</sup> Зиганшин М.А.,<sup>а</sup> Горбачук В.В.,<sup>а</sup> Коваленко В.И.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, 420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: Alexander.Gerasimov@ksu.ru*

<sup>б</sup>*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, КазНЦ, РАН, 420088, Казань, Арбузова, 8*

Дендримеры находят свое применение при разработке сенсоров и катализе. Наличие плотноупакованных концевых групп в дендримерах высших поколений делает их селективными к размеру и форме молекул гостей. В этом отношении дендримеры обладают большей селективностью по сравнению с жидкими или стеклообразными полимерами, для которых феномен молекулярного распознавания схож с таковым для обычных жидких растворителей.

В настоящей работе с помощью сенсоров на основе кварцевых микровесов (QCM) были изучены рецепторные свойства нанослоев фосфорорганического дендримера с ядром  $>P(S)-$ , повторяющимися фрагментами  $n-(O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-)$  и концевыми группами  $n-(O-C_6H_4-CHO)$ , первого ( $G_1$ ), второго ( $G_2$ ), третьего ( $G_3$ ) и четвертого ( $G_4$ ) поколений, по отношению к парам 30 различных летучих соединений.

Обнаружено, что для фосфорорганических дендримеров характерно нелинейное изменение сорбционных и теплофизических свойств с ростом поколения, различный эффект исключения по размеру для различных гомологических рядов сорбатов, а также хорошее сочетание селективности и обратимости связывания. Для эффективного удаления некоторых гостей из слоя рецептора была разработана методика замены одного гостя на другой, обладающий хорошей обратимостью связывания.

Различия в селективности связывания изученными дендримерами являются достаточными для создания массива сенсоров, позволяющего эффективно распознавать индивидуальные пары различных органических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке BRNE (REC-007), РФФИ № 11-03-01215 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Госконтракт №П2345).

## **ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ТВЁРДОСТЬЮ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ СВЕРХЗВУКОВОГО «ХОЛОДНОГО» ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРМИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ**

**Герашенков Д.А., Васильев А.Ф., Быстров Р.Ю.**

*ФГУП ЦНИИ КМ «ПРОМЕТЕЙ» г. Санкт-Петербург, 191015, ул. Шпалерная 49, (812)274-1201, dageraschenkov@crism.ru*

Приводятся результаты исследований по получению наноструктурированных функционально-градиентных покрытий, системы Al-Zn-Sn армированного керамическими ультрадисперсными частицами, получаемых с помощью метода сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления. С помощью уникального измерительного комплекса экспериментально изучены температурно-скоростные параметры процесса, управляя которыми удалось получить наноструктурированные, беспористые покрытия с регулируемой твердостью. Отработана технология получения композиционного порошка системы металл-неметалл, а так же получены результаты по прочности адгезии покрытий не менее 55 МПа, микротвердостью более 350 HV, толщиной до 2 мм. Показаны перспективы использования таких покрытий.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А.П. Алхимов, В. Ф. Косарев, А.Н. Папырин. Газодинамическое напыление. Экспериментальное исследование процесса напыления. ПМТФ, 1998, Т.39, №2, с. 182-188
2. Васильев А.Ф., Герашенков Д.А., Фармаковский Б.В., Юрков М.А. «Создание функционально-градиентных износостойких покрытий с регулируемой твердостью методом сверхзвукового холодного газодинамического напыления для изделий машиностроения» XIV МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «МАШИНОСТРОЕНИЕ И ТЕХНОСФЕРА XXI ВЕКА», 2007 г.
3. Патент РФ № 2354749, от 10.05.2009 «СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ», Фармаковский Б.В., Васильев А.Ф., Герашенков Д.А., Горынин И.В.

## ЭЛАСТИФИКАЦИЯ ГУСТОСШИТЫХ ЭПОКСИДНЫХ МАТРИЦ АКТИВНЫМИ ПЛАСТИФИКАТОРАМИ

**Главина Т.А., Смирнов Ю.Н., Ефремова А.И., Мурадян В.Е.**

*Институт проблем химической физики Российской Академии наук  
142432, г. Черноголовка, Московская обл., проспект акад. Семенова, 1  
E-mail: usmirnov@icp.ac.ru*

Одним из методов улучшения физико-механических свойств эпоксидного связующего является направленное модифицирование его надмолекулярной структуры при введении активных пластификаторов.<sup>1</sup> Увеличение содержания модификатора приводит не только к повышению удельных упругих и прочностных характеристик, но и к увеличению вязкости разрушения и стойкости к удару.

Эластификация густосшитого эпоксидного связующего на основе смолы УП-643 и отвердителя УП-605/3 проводилась введением следующих модификаторов:<sup>2</sup>

1) олигоэфиракрилатов (МГФ-9, ТГМ-3) – способных независимо полимеризоваться под действием перекиси дикумила по радикальному механизму непосредственно в ходе отверждения эпоксидной смолы с образованием вторичной диакрилатной сетки;

2) диэтиленгликоля (ДЭГ-1) – встраивающегося в жесткую сетчатую структуру связующего.

Найдено, что увеличение содержания модификатора ДЭГ-1 до 33 мас% приводит к значительному повышению прочностных и деформационных характеристик эпоксидного связующего. Разрывная прочность и деформация увеличились в 4.8 и 5.6 раз, а ударная прочность в 6.8 раза. Эластификация связующего привела к существенному снижению температуры стеклования.

Проведен сравнительный анализ влияния выбранных модификаторов на физико-механические свойства эпоксидной композиции.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Ю.Н. Структурно-кинетические аспекты формирования высокопрочных эпоксидных связующих и композиционных материалов на их основе// Автореферат докторской диссертации, 2006, ИПХФ РАН, 58 с.

2. Смирнов Ю.Н., Ефремова, А.И., Лесничая В.А., Главина Т.А., Мурадян В.Е. Исследование процесса эластификации теплостойких эпоксидных полимерных матриц. // *Журнал прикладной химии*, 2010, 83, 680.

**КОМПОНЕНТЫ ЭНЕРГИИ КОНТАКТА В КОМПОЗИТЕ****Глазков С.С., Рудаков О.Б., Борисов Ю.М.**

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, 394006, Воронеж, 20 – летия Октября, 84, e-mail: glazkov@mail.ru*

Приведены результаты исследований свободной поверхностной энергии и трех ее составляющих – неполярной, кислотной и основной для древесины и модификаторов различной природы и структуры. Определение указанных параметров проведено методом тестовых жидкостей. Установлены последовательности изменения полярности и соотношение между кислотной и основной компонентой в исследованном ряду древесных пород и модификаторов, которые согласуются со структурными и функциональными особенностями материалов.<sup>1</sup>

Выявлены особенности сорбции различных по природе олигомерных и полимерных соединений при многослойном нанесении их на поверхность целлюлозосодержащих сорбентов. Установлено послойное чередование поверхностей с преимущественным гидрофильным или гидрофобным характером. Наиболее выраженный характер данное явление наблюдается для поли- или олигомерных соединений содержащих полярные функциональные группы. Показаны перспективы использования данного явления для создания композиционных материалов с прогнозируемыми свойствами при эксплуатации в различных условиях.<sup>2</sup>

Показана возможность хемосорбции при совмещении реакционно-способных, функциональных соединений и олигомеров при совмещении их методом изотермической диффузионной пропитки с дальнейшей термообработкой. Определены оптимальные условия, которые определяют наиболее высокие физико-механические показатели модифицированных природных композитов. Установлена методами ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа способность отдельных соединений к химическому взаимодействию по функциональным группам с целлюлозной составляющей композита. Предложены возможные схемы взаимодействия, расположения в структуре и характер влияния на свойства природного композита.<sup>3,4</sup>

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Глазков, С.С. *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2009, Том 9. Выпуск 2. – С.233- 238.
2. Глазков, С.С. *Журнал прикладной химии.* – 2007. – Т. 80. – Вып.9. – С.1562-1565.
3. С.С.Глазков, О.Б Рудаков, Ю.М. Борисов. *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века.* – 2007, № 3. – С.26-28.
4. Глазков, С.С. *Известия вузов. Строительство.* – 2008, № 1. – С.53-56.

## СЕРНАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ С АКТИВАТОРОМ ОКСИДОМ ЦИНКА ИЛИ ШУНГИТОМ

Глебова Ю.А., Силантьева Е.А., Шершнеv В.А., Резниченко С.В.,  
Пыжонкова В.В.

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им.  
М.В.Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского, 86  
silantyeva\_ea@mail.ru*

Ранее было отмечено, что шунгит обладает активирующим действием при серной вулканизации вследствие адсорбции и хемосорбции вулканизирующих агентов и ускорителей на его поверхности аналогично оксиду цинка [1,2]. В настоящей работе исследованы ЭПДК с различным содержанием этиленовых звеньев и ЭНБ: Royalene 563, Royalene 580НТ, СКЭПТ 7505, СКЭПТ 6402, СКЭПТ-60, СКЭПТ-70, Келтан 378z, Нордель4708 (30% тех.уг.). Вулканизирующая группа включала серу и СА-Т в соотношении 2/1,5, в качестве активаторов использовали оксид цинка (5 м.ч.) или шунгит (10 м.ч.). Вулканизаты с шунгитом имеют большие значения разрывной прочности и относительного удлинения по сравнению с вулканизатами с оксидом цинка. Эти данные подтвердились на совулканизатах разнотенасщенных ЭПДК (напр., Royalene 563/СКЭПТ 7505; СКЭПТ 7505/СКЭПТ 6402 в соотношении 70/30). В наполненных техническим углеродом вулканизатах и совулканизатах шунгит также проявляет активирующее действие. Плотность сетки в вулканизатах и совулканизатах ЭПДК с оксидом цинка выше, чем с шунгитом, что связано с образованием сетки физических связей наряду с химическими в присутствии шунгита. Более высокие прочностные показатели как с оксидом цинка, так и с шунгитом, отмечены у вулканизатов с большим содержанием этиленовых звеньев в ЭПДК. У совулканизатов этот эффект отмечен при содержании такого ЭПДК в качестве матрицы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Манько Е. Н., Шершнеv В.А., Догадкин Б.А.. Коллоидный журнал, 1971, т. 33, с. 562; Shersshnev V.A. Rubber Chemical Technology, 1982, v. 55, №3, P.537.
2. Шершнеv В.А., Селезнева М.А., Пыжонкова В.В. Каучук и резина, 2007, №1, с. 2; Шершнеv В.А., Живина Е.А., Морозов Ю.Л., Резниченко С.В. Каучук и резина, 2008, №2, с. 12; Шершнеv В.А., Пыжонкова В.В., А. Валиа Сингх. XV Международная научно-практическая конференция., НТЦ НИИШП, Тезисы, М., 2009, с.94.

Работа по договору с НИИЭМИ от 30.09.2009 № 9208.1007900.13.888/11.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЛЕНКОБРАЗУЮЩИХ ПОЛИИМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

**Глоба А.И., Крутько Э.Т.**

*Белорусский государственный технологический университет,  
Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова 13-а,  
e-mail: Orion-2308@yandex.ru*

В работе представлены основные результаты исследования по целенаправленному регулированию свойств 4,4'-дифенилоксидпиро-меллитимида (ПИ), получаемого двухстадийным синтезом, путем введения в форполимер – полиамидокислоту (ПАК) – модифицирующих добавок различного химического строения: 4,4'-бис-диметил-аминобензофенона (ББФ), реакционно-способной олигоамидокислоты, содержащей объемные диазабициклооктановые звенья (ОАК), триаминов трифенилметанового ряда, металлоорганических соединений, неорганических наполнителей.

Установлено, что введение в ПАК ББФ оказывает каталитическое действие на процесс превращения ортокарбоксамидных фрагментов ПАК в пятичленные имидные циклы в твердой фазе и позволяет снизить температуру термической циклодегидратации при достижении высокой степени ее завершенности.

Показано, что введением в промышленно производимую ПАК 4–9 мас.% ОАК с последующей низкотемпературной химической имидзацией полученной сополиамидокислоты, возможен синтез пленкообразующих сополиимидов, растворимых в полярных апротонных растворителях. Изучены кинетические закономерности процесса химической циклодегидратации форполимера в растворе с использованием имидизирующей смеси.

Использование аминопроизводных трифенилметанового ряда и металлоорганических соединений при синтезе ПАК и ПИ обеспечивает формирование сетчатых и наноструктурированных материалов с более высокими термическими, деформационно-прочностными, электрофизическими и адгезионными свойствами по сравнению с немодифицированным ПИ.

Варьирование структуры пленкообразующих имидосодержащих композиций с применением активных неорганических наполнителей и сшивающих агентов позволило разработать малоусадочные термостойкие покрытия и заливочные компаунды с высокими электроизоляционными и термическими характеристиками.

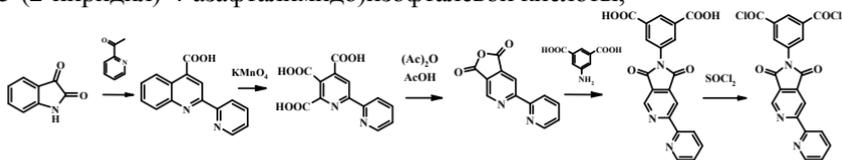
Таким образом, целенаправленным регулированием структуры полиимидных композиций путем оптимизации их рецептур с применением полифункциональных реакционноспособных соединений возможно формирование пленок и покрытий, перспективных для использования в микроэлектронной технике при создании герметизирующих, планаризирующих, диэлектрических и др. слоев, а также самонесущих пленок для гибких печатных плат.

## ПОЛИАМИДЫ С БОКОВЫМИ ДИПИРИДИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ И МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ir(III) НА ИХ ОСНОВЕ

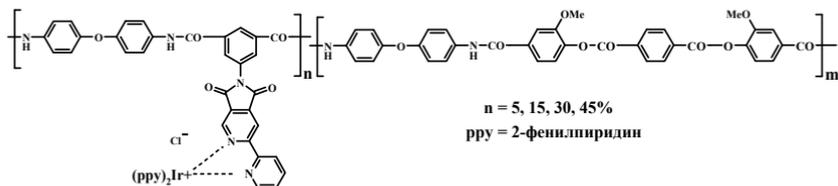
**Гойхман М.Я., Подешво И.В., Лорецян Н.Л., Гофман И.В.,  
Смыслов Р.Ю., Некрасова Т.Н., Якиманский А.В.**

*Учреждение Российской Академии наук  
Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004, Санкт-Петербург, Большой пр., 31  
E-mail: goikhman@hq.macro.ru*

Комплексы металлов платиновой группы с азотсодержащими лигандами обладают практически значимыми окислительно-восстановительными и люминесцентными характеристиками<sup>1,2</sup>. Разработан метод получения нового реакционноспособного лиганда - дихлорангидрида 5-(5-(2-пиридил)-4-азафталимида)изофталевой кислоты,



на основе которого синтезирован ряд сополиамидов с боковыми дипиридилными группами и их комплексы с Ir(ppy)<sub>2</sub>.



Пленки полученных сополимеров обладают высокими деформационно-прочностными свойствами ( $\sigma_p$  до 197 МПа, E до 3,92 ГПа,  $\epsilon_p$  до 65%). Комплексы сополимеров с Ir(ppy)<sub>2</sub> проявляют заметную люминесценцию в области 625 нм ( $I_{\text{люм}}$  = 500 отн.ед. при n = 15%).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гойхман М.Я., Подешво И.В., Лорецян Н.Л., Ананьева Т.Д., Смыслов Р.Ю., Некрасова Т.Н., Смирнов М.А., Попова Е.Н., Якиманский А.В. Высокомолекулярные соединения, А, 2011, **53**, 2, 332.
2. Подешво И.В., Гойхман М.Я., Лорецян Н.Л., Мартыненко А.А., Больбат Е.Е., Некрасова Т.Н., Смыслов Р.Ю., Якиманский А.В., V Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры - 2010». Тезисы конференции. Москва. 21 – 25 июня. 2010. P. 128.

Работа при финансовой поддержке РФФИ 09-03-00408-а и 09-03-12173-офи\_м.

## РАЗРАБОТКА ПРОПИТОЧНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИЭФИРНЫХ НИТЕЙ

**Головешкина О.В., Шиповский И.Я., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф.**

*Волжский политехнический институт (филиал) Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Волгоградский государственный технический университет», 404121, Волжский, улица Энгельса, 42 а, e-mail: golovesizkina\_oa@mail.ru*

Среди известных видов волокнистых материалов проблема огнезащиты, пожалуй, наиболее остро стоит для полиэфирных волокон и нитей. Это связано с тем, что они сегодня по объемам производства и потребления занимают ведущие позиции среди всех видов химических и натуральных волокон, а также широко применяются в чистом виде или в смеси с другими видами волокон в тех областях, где вопросы пожарной безопасности чрезвычайно актуальны. В связи с этим, разработка пропиточных составов для снижения горючести полиэфирных нитей является перспективной.<sup>1,2</sup>

С целью устранения горючести полиэфирных нитей готовились пропиточные составы на основе фосфорборсодержащего олигомера (ФБО) и раствора акриламида. Состав нейтрализовали аммиаком. В качестве инициатора полимеризации акриламида в раствор добавляли персульфат натрия. Пропитку полиэфирных нитей проводили в течение 5 минут при комнатной температуре. Затем обработанные нити отжимались и сушились до постоянной массы, после чего термостатировались при температуре 100 °С и 150 °С в течение 40 минут. Для определения эффективности разработанных составов исследовали зависимость основных физико-механических показателей нитей от рецептуры пропиточных составов. На основании полученных данных было выявлено, что обработка полиэфирных нитей разработанными огнезащитными составами обеспечивает их огнестойкость и термостойкость. Кроме того, установлено, что данные огнезащитные пропиточные составы приводят к увеличению прочности нитей на 20 % и к увеличению адгезии к резине на основе изопренового каучука (СКИ-3) примерно в два раза.

Таким образом, установлено, что разработанные пропиточные составы могут применяться для получения трудногорючих полиэфирных нитей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Айзенштейн Э.М. Химические волокна. – М.: № 1. - 2009. – 5-10 с.
2. Кричевский Г. Е. Химическая технология текстильных материалов: - М: ВЗИТЛП, 2000. - 436с.

## СОРБЦИЯ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ ОКИСЛЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

**Головизин В.С., Левченко Л.М., Трубин С.В.**

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии  
им. А. В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск,  
проспект Академика Лаврентьева 3, e-mail: Wlad2007INX@yandex.ru*

Изучение свойств окисленных нанопористых углеродных материалов представляет интерес в силу возможного применения их в качестве сорбентов для извлечения платины из технологических растворов.

В настоящей работе изучены процессы сорбции платины из растворов  $H_2PtCl_6$  и  $K_2PtCl_4$  на УМ-О<sub>450</sub> - окисленном нанопористом углеродном материале, который получали окислением исходного углеродного материала марки «Техносорб» кислородом воздуха при температуре 450°C в течение 1 часа.

Процессы сорбции проводили в статических условиях, концентрацию платины варьировали от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  М. Получены кинетические кривые и изотермы сорбции платины(II,IV) из растворов на УМ-О<sub>450</sub>, которые свидетельствуют о хемосорбционном механизме.

Образцы УМ-О<sub>450</sub> после сорбции платины исследовали с применением методов дифракции, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и РФЭ спектроскопии.

Было установлено, что в процессе сорбции  $[PtCl_6]^{2-}$  происходит восстановление Pt(IV) до Pt(II), что подтверждается и литературными данными [1]. Интересным фактом по данным РФЭ явилось окисление  $Pt^{II}$  в процессе сорбции  $K_2PtCl_4$  на окисленном углеродном материале до  $Pt^{IV}$ .

Процесс сорбции платины из растворов  $H_2PtCl_6$  и  $K_2PtCl_4$  включает несколько стадий - протекание реакций ионного обмена, т.е. замещения гидроксил-иона в функциональных группах на углеродной поверхности на хлорид-ион, протекание окислительно-восстановительных реакций и вероятно образование полимерных соединений  $Pt^{II}$ -ОН-  $Pt^{IV}$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Van Dam H.E., van Bekkum H. Preparation of platinum on activated carbon// J.Catal. – 1991. – Vol. 128. – P. 397-404.

## ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОВОЛЬФРАМА АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ ИЗ ВОЛЬФРАМИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Головченко Н.Ю.<sup>а</sup>, Байракова О.С.<sup>б</sup>,  
Ксандопуло Г.И.<sup>б</sup>, Акназаров С.Х.<sup>б</sup>

<sup>а</sup> *Казахский национальный университет им. аль-Фараби,  
050026, Алматы, пр. аль-Фараби, 71  
e-mail: teya86@mail.ru*

<sup>б</sup> *Институт проблем горения, 050012, ул. Кабанбай батыра, 52*

Результаты последних работ в области твердофазного горения, в частности алюминотермического горения оксидов в режиме СВС, представляют собой потенциальную возможность изменения и упрощения коммерческой технологии получения ферровольфрама. Технология получения внепечным способом заключается в экзотермическом взаимодействии оксидов концентрата с восстановителем. В качестве восстановителя могут быть использованы углерод, алюминий и ферросилиций 75. Существующая технология получения ферровольфрама марок ФВ 70, ФВ 70 Б, ФВ 65 позволяет получать восстановлением концентратов углеродом и кремнием. Сплавы остальных марок выплавляют алюмосиликометрическим или алюминотермическим способом. Для оптимизации процесса получения ферровольфрама из вольфрамита производились следующие мероприятия: снижение скорости и температуры горения. Для подбора условий проведения процесса восстановления триоксида вольфрама была взята модель на чистом оксиде, а в качестве балласта использовался алюминиевый порошок марки ПА4, размером частиц 150 мкм. Избыток алюминия в системе играет роль ингибитора горения. Исходным материалом для получения ферровольфрама ФВ 70 являются концентраты, содержащие в своем составе не менее 60-65 %  $WO_3$ . Определены пределы и скорость горения системы  $WO_3+Al$  при разбавлении смеси избытком алюминия, рассчитаны тепловые эффекты и температуры процессов для получения ферровольфрама из концентрата. Рассчитаны составы шихты из различного сырья и проведены эксперименты по рассчитанным составам шихты. Выявлено влияние балластирующей добавки на выход сплава и извлечение целевого металла.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф. Восстановление окислов металлов алюминием. М.: Металлургия, 1967, 248 с.

## ОКТА- И ТЕТРА-(БЕНЗО-15-КРАУН-5)ФТАЛОЦИАНИНЫ В РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Гольдшлегер Н.Ф.<sup>1</sup>, Черняк А.В.<sup>1</sup>, Овсянникова Е.В.,<sup>2</sup>  
Калашникова И.П.<sup>2,3</sup>, Баулин В.Е.<sup>2,3</sup>, Алпатова Н.М.<sup>2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432,  
Черноголовка, проспект академика Семенова, 1, e-mail: nfgold@icp.ac.ru

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

<sup>3</sup> Институт физиологически активных веществ Российской академии наук,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

Благодаря комплексообразующим, электрофизическим, оптическим и др. свойствам, фталоцианины (Pc) и их супрамолекулярные агрегаты находят применение в молекулярной электронике, катализе, биологии и медицине.

Данное исследование посвящено поведению бензо-15-краун-5-содержащих Pc {Mcr<sub>8</sub>Pc (M= 2H<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) и Cosr<sub>4</sub>Pc} в водных растворах в присутствии поверхностно-активных веществ, а именно, катионного цетилтриметиламмоний бромид, анионного додецилсульфата натрия (SDS) и неионного TX-100, а также полиэлектролита, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-CMC). Показано, что природа ПАВ, диаметр катиона, наличие гидрофобной группы у солюбилизующего компонента влияют на состояние (агрегат, димер, мономер) краун-содержащего Pc в водной среде. Присутствие восьми краун-групп на периферии макроцикла облегчает растворение Pc в водной среде. Участие Na-CMC способствует растворению октакраун-содержащих Pc и получению из водных растворов пленок, модифицированных гетероядерными комплексами Pc.

В микрогетерогенной среде при концентрации SDS  $\geq$  *ккм* (критическая концентрация мицеллообразования) H<sub>2</sub>cr<sub>8</sub>Pc или Mgr<sub>8</sub>Pc находятся в мономерной форме, а при концентрации SDS < *ккм* - в димерной. В то же время, Cosr<sub>4</sub>Pc существует в мономерной форме при концентрации SDS  $\gg$  *ккм*. Подтверждена необходимость синергизма взаимодействий типа гость-хозяин краун-фрагментов и Na<sup>+</sup>, электростатических и гидрофобных взаимодействий полярной головки OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> с комплексно-связанным ионом Na<sup>+</sup> и алкильного "хвоста" SDS с макроциклом Pc соответственно. С использованием электронной спектроскопии и спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H с привлечением двухмерной <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H корреляции NOESY (эффект Оверхаузера) изучено поведение Mgr<sub>8</sub>Pc в мицеллярных растворах SDS и показана возможность связывания Pc с мицеллой.

**СИЛЕСЕКВИОКСАНЫ НА ОСНОВЕ  
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ  
ОРГАНИЛТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ: КОВАЛЕНТНАЯ  
И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА**

**Горбачук В.В., Мелёшина М.В., Якимова Л.С., Мостовая О.А.,  
Стойков И.И.**

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский  
(Приволжский) федеральный университет  
e-mail: vladimirgorbachuk@gmail.com*

Монодисперсные полифункционализированные наночастицы нашли применение в конструировании «интеллектуальных» материалов. Одной из актуальных задач является формирование развитой поверхности самособирающихся наночастиц с функцией молекулярного распознавания биополимеров.

Целью работы является синтез органосиликатных коллоидных частиц, содержащих катионные функциональные группы, способные к селективному связыванию полианионов. В рамках данной работы были разработаны различные методы получения наноразмерных частиц, в том числе синтез из производных 3-аминопропилтриметоксисилана и 3-изоцианатопропилтриэтоксисилана.

С высокими выходами были получены функционализированные органилтриалкоксисиланы, содержащие гетероциклические и флуорофорные группы на мочевиновых или семикарбазидных спейсерах. Свойства и структура частиц были изучены методами совмещённой термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, атомно-силовой микроскопии. Агрегация силикатных частиц с биополимерами была изучена методами динамического светорассеяния, УФ- и флуоресцентной спектроскопии.

Показана способность синтезированных функционализированных органилтриалкоксисиланов к селективному связыванию биологически важных макромолекул: модельных белков, поли- и олигонуклеотидов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (10-03-92661-ННФ\_a) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-6390.2010.3).

## КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГАРНОГО ГАЗА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ Au-Pd И Au-Ag В СУСПЕНЗИИ МЕЗОПОРИСТОГО ОКСИДА ТИТАНА

**Гордеева К.С., Колесник И.В., Петухов Д.И.,  
Елисеев А.А., Лукашин А.В.**

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Ленинские горы, Москва, (119991)  
\_ornella\_@mail.ru*

Долгое время считалось, что золото инертно [1]. Однако в конце 80-х годов прошлого века, благодаря открытию М. Харуты и его коллег стало известно, что наночастицы золота, нанесенные на оксид переходного металла, проявляют каталитические свойства [2]. Они способствуют селективному окислению угарного газа в присутствии водорода при температурах 50 - 110°C. Благодаря этому данный материал можно использовать для очистки водорода, получаемого паровым риформингом, от CO, который отравляет платину, используемую в топливных элементах в качестве катализатора. Целью нашей работы является разработка методов получения и исследование селективных катализаторов окисления CO в присутствии водорода на основе биметаллических частиц Au-Pd и Au-Ag, нанесенных в матрицу мезопористого TiO<sub>2</sub>.

Мезопористый TiO<sub>2</sub> был получен темплатным методом синтеза путем гидролиза Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> в присутствии триблоксополимера P123. Полученный образец обладает высокой удельной площадью поверхности (до 300 м<sup>2</sup>/г) и узким распределением пор по размерам (2,1 нм).

Биметаллические частицы Au-Ag и Au-Pd были получены методом контролируемого осаждения из растворов [Au(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub> или Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, при pH ≈ 5 и 50°C с последующим восстановлением в токе H<sub>2</sub> при 140°C. Согласно данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, образец Au-Ag содержит 0,59% Au и 0,07% Ag, а образец Au-Pd – 0,57% Au и 0,58% Pd. Селективность катализатора Au-Ag составляет 100%, а селективность Au-Pd не превышает 14%. Это связано, по-видимому, с наличием на поверхности серебра дополнительных центров адсорбции кислорода, в то время, как образец Au-Pd таких центров не имеет.

### ЛИТЕРАТУРА:

G.C. Bond and D.T. Thompson, *Gold Bull.* 33, 2000, 41.

M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima, *J. Catal.*, 33, 1989, 301

Работа при поддержке РФФИ (№ 09-08-01222-а), и Федерального агентства по образованию (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», ГК 14.740.11.0276).

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ ГОЛАНДИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ИОНАМИ РАЗЛИЧНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Гороховский А.В., Третьяченко Е.В., Юрков Г.Ю.,  
Кособудский И.Д., Никитюк Т.В.**

*Саратовский государственный технический университет,  
410054, Саратов, Политехническая 77  
e-mail: algo54@mail.ru*

Сложные оксиды представляют значительный интерес для различных практических применений: многие из них являются высокоэффективными высокотемпературными ионными проводниками, а при низких температурах имеют свойства полупроводников, ширина запрещенной зоны которых определяется их химическим составом. Примером таких соединений являются голандиты, имеющие общую формулу  $AV_8O_{16}$ , где А - моно- или двухвалентный металл, а В может быть комбинацией двух металлов, представленных в различных окислительных состояниях. Их высокой ионной проводимости способствует тунельная структура, сформированная полианионами  $V_8O_{16}$ , и высокая мобильность катионов.

Данная работа посвящена исследованию синтеза наночастиц, имеющих структуру голандита, на основе аморфных полититанатов калия интеркалированных ионами различных переходных металлов. Слоистые наночастицы исходного полититаната калия (ПТК) синтезировали в низкотемпературных расплавах системы  $KOH-KNO_3$  (500 °С) при обработке порошков  $TiO_2$ . Частицы ПТК, диспергированные в воде с использованием неионогенных ПАВ, интеркалировали в водных растворах различных солей  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Fe(III)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Cr$ ,  $Cu$ ,  $Mn$ ,  $Zn$  при значениях pH, исключающих образование гидроксидов соответствующих переходных металлов. Обнаружено, что, при введении в состав ПТК ионов  $Me^{n+}$  в количестве свыше 4 мол.% и последующей термической обработки ( $T > 750$  °С), полученный продукт имеет структуру голандита, представлен плоскими наночастицами (диаметр 150-500 нм, толщина 10-20 нм) и имеет оптические и электрофизические свойства, регулируемые в широких пределах. Анализируется механизм твердофазных реакций, связанных с встраиванием атомов переходных металлов на позиции атомов титана в высокодефектной структуре ПТК; рассматриваются направления использования синтезированных материалов.

Работа в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы, проект П-869

## КОРРЕЛЯЦИЯ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО ДЛЯ МЕЗОГЕНОВ-КАЛАМИТИКОВ

**Грачева К., Беляев Б.А., Пестов С.М.**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии. Россия,  
119571, Москва, пр. Вернадского, 86. Email: GRksu@yandex.ru*

Жидкие кристаллы нашли широкое применение в фотонике, электрооптике и дисплейных технологиях. Синтезировано более 100000 соединений, образующих мезофазу.<sup>1</sup> Однако, для большинства из них (~98 %) известны только температуры и энтальпии фазовых переходов. Для расширения областей практического применения необходимо иметь более полную информацию по физическим и термодинамическим свойствам индивидуальных мезогенов и их смесей.<sup>2</sup> Предложена схема расчета свойств, основанная на минимуме экспериментальной информации (молекулярная структура). При выборе групповых методов расчета их применимость сначала была проверена на *n*-замещенных “модельных веществах” (т.е. соединениях, имеющих структуру, типичную для мезогенов-каламитиков, и для которых были получены надежные данные). Методы, которые дали минимальную разницу между расчетом и экспериментом, были проверены на жидкокристаллических (ЖК) соединениях. Предложена схема расчета плотности, поверхностного натяжения, вязкости и давления паров в мезофазе и в изотропном состоянии.

На практике применяются многокомпонентные жидкокристаллические смеси. ЖК материалы должны иметь широкий температурный интервал существования определенного типа мезофазы и определенный набор свойств. Различные корреляционные зависимости проверены на большом объеме экспериментальных данных.<sup>3</sup> Схема расчета свойств распространена на фторзамещенные мезогены и на ЖК смеси. Наши измерения плотности, поверхностного натяжения (пластинка Вильгельми, метод кольца), давления паров мезогенов находятся в хорошем соответствии с рассчитанными величинами. Точность прогноза достаточна для проведения инженерных расчетов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Pestov S., Vill V. *Liquid Crystals*. / In: *Springer Handbook of condensed matter and materials data*. /eds.: W. Martienssen.- Berlin: Springer, 2005. 941.
2. Томилин М.Г., Пестов С.М. *Свойства жидкокристаллических материалов*. – С.-Пб.: Политехника, 2005, 296 с.
3. Pestov S. *Physical properties of liquid crystals*. / *Landolt-Boernstein. N.S. VIII/5A*. - Berlin: Springer, 2003, 492 p.

## ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИИМИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Грачек В.И.<sup>а</sup>, Крутько Э.Т.<sup>б</sup>, Осмоловская Л.Ю.<sup>б</sup>, Глоба А.И.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 220072, Минск,

ул. Сурганова, 13, e-mail: grachek@ifoch.bas-net.by

<sup>б</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
220030, Минск, ул. Свердлова, 13<sup>а</sup>

С целью создания перспективных термостабилизаторов для полиимидов были исследованы ранее описанные и получены новые эфиры борной кислоты (ЭБ). Структура полученных соединений доказана данными ИК, ПМР спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

В полиамидокислоту (ПАК), полученную поликонденсацией пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида, вводят ЭБ в количестве 1–5 мас. % от массы ПАК. Из полученной композиции отливают пленки, которые подвергают циклизации до 400°C при ступенчатом подъеме температуры от 100 до 300°C в течение 4 ч. Вводимые в ПАК ЭБ не взаимодействуют с активными группами ПАК, что обеспечивает технологичность процесса вследствие отсутствия гелеобразования.

Изучение физико-механических свойств полиимидных материалов, содержащих ЭБ, показало, что введение добавок, практически, не изменяет физико-механические свойства полиимидов.

Исследования термической устойчивости материалов, проводимые на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) в динамических условиях, показали, что все исследованные ЭБ увеличивают термостойкость полиимидных пленок по сравнению с материалом не содержащим ЭБ. Но термостабилизирующая эффективность ЭБ зависит от строения эфира. Наиболее эффективным термостабилизатором для полиимидов является 1-нитрозо-2-нафтил-о-фениленборат (НФБ), который содержит в своей структуре нитрозогруппу и нафталиновое кольцо (приведен в таблице).

ЭБ	Состав композиции масс.%		Свойства пленок			Ресурс работы, мин	
	ЭБК, масс.%	ПАК	T <sub>г</sub> , °C	T <sub>10</sub> , °C	T <sub>д</sub> , °C	450°C	500°C
НФБ	1,0	99,0	520	560	550	400	79
	3,0	97,0	520	560	550	430	83
	5,0	95,0	521	565	560	468	90
Без ЭБ	-	100,0	497	520	500	15	13

НФБ содержит электроноакцепторный атом бора, который, принимая электроны на вакантные орбитали, блокирует радикалы, образующиеся при старении полимера, имеет атом азота, способный обрывать цепи и нафталиновое кольцо.

Введение ЭБ в полиимиды повышает ресурс работы материалов при 450°C с 15 мин до 97–468 мин, а при 500°C с 13 мин до 22–90 мин.

## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА СОРБЦИЮ U(VI), $^{90}\text{Sr}$ И $^{90}\text{Y}$ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДАХ Mg, Al и Nd

Гредина И.В., Красавина Е.П., Кулюхин С.А., Румер И.А.,  
Мизина Л.В., Коновалова Н.А.

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119991, Москва, Ленинский просп., 31, E-mail: kulyukhin@icp.rssi.ru*

В работе исследована сорбция U(VI) и радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{90}\text{Y}$  из водных растворов на слоистых двойных гидроксидах (СДГ) Mg-Al и Mg-Nd в различных анионных формах. Установлено, что коэффициенты распределения  $K_d$  для U(VI) и  $^{90}\text{Sr}$  на СДГ-Mg-Al-ЭДТА составляют 100-120 мл/г за 15 мин контакта твердой и жидкой фаз при  $V/m = 50$  мл/г. В то же время в аналогичных условиях сорбции U(VI) и  $^{90}\text{Sr}$  из водных растворов на СДГ-Mg-Al- $\text{C}_2\text{O}_4$  не происходит. Найдено, что сорбция U(VI) из водных растворов, содержащих  $\text{H}_2\text{ЭДТА}^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , на СДГ-Mg-Nd- $\text{CO}_3$  и СДГ-Mg-Al- $\text{CO}_3$  сильно зависит от концентрации комплексообразователей в растворе. Так, для  $10^{-3}$  моль/л водных растворов  $\text{UO}_2^{2+}$  при повышении  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  от  $10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $K_d$  для U(VI) снижается с  $>5 \cdot 10^3$  до 70 мл/г для СДГ-Mg-Al- $\text{CO}_3$  и с 170 до  $\sim 0$  мл/г для СДГ-Mg-Nd- $\text{CO}_3$ . Установлено, что при наличии в водном растворе  $\text{CO}_3^{2-}$  в количестве от  $10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л сорбция U(VI) на СДГ-Mg-Nd- $\text{CO}_3$  практически не протекает ( $K_d$  не превышают 16 мл/г при  $V/m = 50$  мл/г), в то время как на СДГ-Mg-Al- $\text{CO}_3$  она резко уменьшается ( $K_d$  снижаются с  $>5 \cdot 10^3$  до  $\sim 0$  мл/г при  $V/m = 50$  мл/г). Показано, что присутствие комплексообразователей в растворе практически не влияет на сорбцию  $^{90}\text{Sr}$ , однако оказывает заметное влияние на сорбцию  $^{90}\text{Y}$ . С увеличением их концентрации  $K_d$  для  $^{90}\text{Y}$  заметно снижается. Исследовано влияние ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на сорбцию микроколичеств U(VI), а также ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  на сорбцию микроколичеств  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{90}\text{Y}$  из водных растворов на СДГ-Mg-Nd- $\text{CO}_3$ .

Работа поддержана Советом по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (грант НШ-6692.2010.3).

## СОЗДАНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НАПРАВЛЕННОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА

**Грин М.А., Мионов А.Ф.**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В.Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского, 86,  
e-mail:michael\_grin@mail.ru*

В настоящее время применяются в клинике или находятся на разных стадиях клинических испытаний фотосенсибилизаторы (ФС) различных классов. Среди них особый интерес представляют природные хлорофиллы и их производные с интенсивным поглощением в красной и ближней ИК-области спектра, поскольку их терапевтическое окно поглощения (660 - 800 нм) открывает новые возможности для диагностики и лечения злокачественных новообразований.

Однако сами хлорофиллы и бактериохлорофиллы имеют ограниченное применение в качестве ФС из-за высокой гидрофобности, низкой химической и фотостабильности, умеренной селективности накопления в раковых клетках. Туморотропность ныне используемых ФС невелика и реализует лишь 2–3-х кратное повышение концентрации пигмента в опухолевой ткани по сравнению со здоровой. Это приводит к побочным эффектам фотодинамической терапии, включающим фотоповреждение здоровых тканей, окружающих опухоль.

Одним из возможных путей решения этой задачи является конъюгация молекулы ФС с лигандами, для которых имеются специфические рецепторы на поверхности опухолевых клеток.

Показано, что углеводные заместители не только увеличивают растворимость порфиринов и хлорофинов в воде, но и обеспечивают векторную доставку ФС внутрь клетки посредством рецептор-опосредованного эндоцитоза. Для подобных конъюгатов характерно повышение селективности доставки и связывания их с поверхностью опухолевых клеток, что приводит к увеличению эффективности фотодинамического действия.

В настоящей работе предложены методы синтеза конъюгатов природных хлорофинов с углеводами, базирующиеся на современных реакциях органической химии. Впервые получены гликоконъюгаты в ряду бактериохлорофилла *a*.<sup>1</sup>

### ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup>Grin M.A., Lonin I.S., Lakhina A.A., Ol'shanskaya E.S., Makarov A.I., Sebyakin Y.L., Guryeva L.Yu., Toukach P.V., Kononikhin A.S., Kuzmin V.A., Mironov A.F. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2009, **13**, 336-345.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-12203 офи\_м

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АНГИДРИТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

**Гриневич А.В.<sup>а</sup>, Бурьянов А.Ф.<sup>б</sup>, Киселев А.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова, 119333, Москва, Ленинский проспект 55/1, стр.1,  
e-mail: efklab@mail.ru

<sup>б</sup> ОАО «ВНИИСТРОМ» им.П.П.Будникова, 140050, Московская обл.,  
пос. Красково, ул.К.Маркса, д.117

Современные методы решения экологических проблем при пирометаллургической переработке медь- и никельсодержащего сырья предполагают очистку серусодержащих газов с получением элементной серы или концентрированной серной кислоты. Последние с учетом логистики не всегда могут быть переработаны традиционными методами в целевые продукты (минеральные удобрения и др.) с достижением экономической целесообразности (например, условия Заполярного филиала ОАО «ГМК «Норильский никель»).

Разработан новый способ переработки концентрированной серной кислоты в синтетический ангидрит сульфата кальция посредством взаимодействия её с молотым природным известняком. Способ включает:

- разложение известняка в растворе серной кислоты с кристаллизацией легкофильтрующего ангидрита сульфата кальция;
- разделение суспензии методом фильтрации и противоточную водную промывку  $\text{CaSO}_4$  в замкнутом цикле производства.

Полученный  $\text{CaSO}_4$  после предварительной сушки и измельчения является качественным ангидритовым вяжущим, равноценным таковому из природного сырья. Области применения синтетического ангидрита – традиционные для ангидритового вяжущего. В частности, применительно к условиям ОАО «ГМК «Норильский никель» представляется перспективным использование его при приготовлении строительных смесей для закладки горных выработок рудников.

## ТЕТРАГИДРО- И ДЕКАГИДРО-1*H*-БЕНЗО[*d*]ПИРРОЛО[1,2-*a*]ИМИДАЗОЛ-1-ОНЫ В РЕАКЦИИ НИТРОЗИРОВАНИЯ

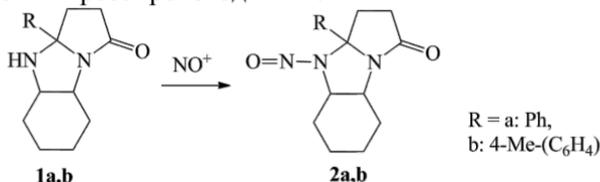
Гринёв В.С.<sup>а</sup>, Белоусова О.А.<sup>б</sup>, Егорова А.Ю.<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, 410049, г. Саратов, пр-т Энтузиастов, 13, e-mail: grinev@ibppm.sgu.ru

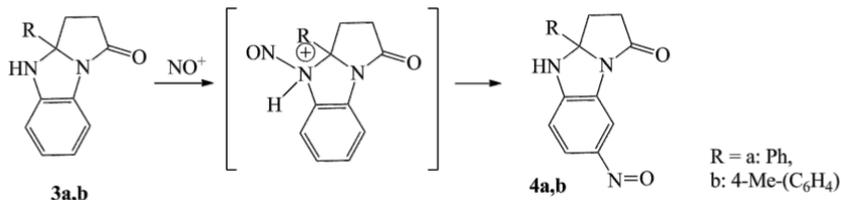
<sup>б</sup> Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410001, г. Саратов, Астраханская ул., 83.

Синтезированные ранее 3а-замещённые декагидро-1*H*-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазол-1-оны **1** и их ароматические аналоги 3а-замещённые 2,3,3а,4-тетрагидро-1*H*-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазол-1-оны **2** на основе взаимодействия 5*R*-3*H*-фуран-2-онов с 1,2-диаминоциклогексаном и 1,2-диаминобензолом<sup>1</sup> изучены в реакции нитрозирования.

Учитывая, что катион нитрозония является слабым электрофильным агентом, реакция для **1** протекает, как и ожидалось, по типу N-нитрозиования с участием вторичной аминогруппы гетероцикла с образованием нитрозопроизводных **2**:



Использование в качестве субстратов **3**, ароматических аналогов соединений **1**, приводит, согласно спектральным данным, к продуктам C-нитрозиования с участием ароматического фрагмента гетероциклов **3**:



Вероятно, в этом случае имеет место первоначально протекающая реакция N-нитрозиования с последующей перегруппировкой Фишера-Хеппа, представляющей собой внутримолекулярную миграцию катиона нитрозония в кислой среде, приводящая к образованию **4**.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В.С. Гринёв, О.А. Амальчиева, А.Ю. Егорова, Е.В. Любунь, ЖОрХ, 2010, **46**, 1376–1379.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00640-а).

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИАНИТА В ПСЕВДОЗАКРЫТОЙ И ПСЕВДООТКРЫТОЙ СИСТЕМАХ

**Гришин Н.Н., Белогурова О.А., Калининков В.Т.**

*Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра, 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана 26А  
e-mail: grishin@chemistry.kolasc.net.ru*

Запасы кианитовых руд в месторождениях Кейвской группы Кольского полуострова оцениваются более чем в 2 млрд тонн, ресурсы - около 10 млрд тонн. Кроме алюминия и кремния сланцы содержат цветные металлы, редкоземельные элементы, титан, золото и другие компоненты. Поэтому разработка способов переработки этого комплексного сырья является масштабной стратегической задачей.

Рассмотрена термодинамика процессов, протекающих в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$ , для продуктов муллитизации кианита  $3(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ . Экспериментально показано, что изучаемая система ведет себя как две формально независимые подсистемы  $\text{SiO}_2\text{-C}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ . Для продуктов муллитизации термодинамически наиболее вероятными являются реакции, приводящие к образованию карбида кремния:  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + 9\text{C} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiC} + 6\text{CO}$  с частичным образованием и транспортированием по объему монооксида кремния и последующим образованием карбида  $\text{SiO}_{(\text{газ})} + 2\text{C} = \text{SiC}_{(\text{ТВ})} + \text{C}$ . Карбидизация алюмосиликатной матрицы позволяет получать высокотермостойкие муллитографитовые огнеупоры [1].

Созданием условий, обеспечивающих преимущественное образование газообразного SiO и удаление его из объема образцов, получен высокоглиноземистый прекурсор  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (95%) с отношением  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=10\text{-}60$  [2]. Химическое дообогащение полученных прекурсоров приводит к образованию высокомодульного глиноземистого продукта ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - 98\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1230$ ), перспективного как сырье для получения металлического алюминия.

1. Белогурова, О.А. Фазообразование в муллитографитовых огнеупорах/ О.А. Белогурова, Н.Н. Гришин // Огнеупоры и техническая керамика.- 2010.- №7-8.- С. 48-55.

2. Гришин, Н.Н. Карботермическое восстановление кианита/ Н.Н. Гришин, А.Г. Иванова, О.А. Белогурова, В.И.Максимов, Н.П.Соколова //Технология металлов. - 2010.- №2.- С.37-42.

## ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ

**Гуляева Е.С., Беренгартен М.Г.**

*Московский государственный университет инженерной экологии,  
105066, Москва, ул. Старая Басманная, д.21/4, egulyaeva@mail.ru*

В работе рассматривается возможность применения электродиализа для переработки как высококонцентрированных, так и слабых растворов.

Получены зависимости между предельной плотностью тока (в виде функции среднего числа Шервуда) и гидродинамическими условиями в щелевых каналах:

ячейки без сепаратора	ячейки с сепаратором
$Sh = 0,508 Re^{0,33} \left( Sc \frac{2h}{L} \right)^{0,33}$	$Sh = 1,036 Re^{0,42} \left( Sc \frac{2h}{L} \right)^{0,33}$

при  $10 \leq Re \leq 500$ ;  $1000 \leq Sc \leq 1400$ ;  $5 \leq Sh \leq 50$ ;  $1,4 \cdot 10^{-2} \leq 2h/L \leq 5,7 \cdot 10^{-2}$ .

Анализ литературных данных показал, что в области высоких, «запредельных» плотностей тока селективный перенос ионов продолжается, обеспечивая основную долю протекающего тока. Получены зависимости чисел переноса и потоков ионов соли и продуктов диссоциации воды от безразмерной плотности тока (плотности тока нормированной на предельно-диффузионную величину):

для мембраны МК-40	для мембраны МК-41
$J(Na^+) = 1,95 \cdot 10^{-8} \cdot I^{0,76}$	$J(Na^+) = 1,5 \cdot 10^{-8} \cdot I^{0,81}$
для мембраны МА-40	для мембраны МА-41
$J(SO_4^{2-}) = 0,74 \cdot 10^{-8} \cdot I^{0,81}$	$J(SO_4^{2-}) = 0,64 \cdot 10^{-8} \cdot I^{0,65}$

где  $J$  – поток ионов,  $I$  – безразмерная плотность тока, технологические параметры изменялись в следующих диапазонах:  $w_{\text{потока}} = 1,03 \div 30 \text{ см/с}$ ,  $C(Na_2SO_4) = 0,005 \div 0,1 \text{ М}$ ,  $F_{\text{эф}} = 224 \div 1120 \text{ см}^2$ ,  $I = 0 \div 6$ .

Проведены термодинамические расчеты с целью обоснования применения метода реверсного электродиализа вод гидрокарбонатного и сульфатного класса. Найдены токовые режимы проведения процесса, при которых применение реверсного электродиализа будет оставаться технологически и экономически выгодным.

Предложен и экспериментально проверен способ выделения ионов натрия из технологических и сбросных растворов. Выработаны рекомендации по практическому использованию электромембранной технологии для переработки сточных вод.

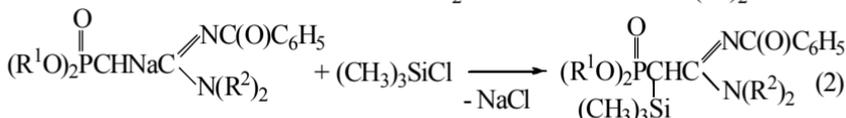
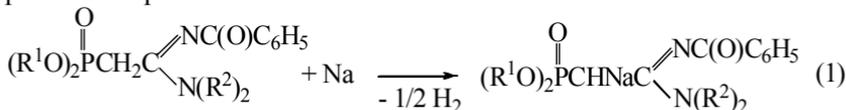
Оценка экологической целесообразности проведена на основе термодинамического подхода (В. Эбелинг). Данный метод дает самые низкие коэффициенты загрязнения окружающей среды в сравнении с конкурирующими, что позволяет прогнозировать его успешное развитие.

## СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТАМИДИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОРИЛЬНУЮ И ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНУЮ ГРУППЫ

**Гурба Е.В., Шишкин В.Е., Медников Е.В., Шевченко М.А.,  
Анищенко О.В., Попов Ю.В., Еменка Б.Д.**

*Волгоградский государственный технический университет  
Россия, 400131, Волгоград, пр. Ленина, 28,  
e-mail: tons@vstu.ru*

С целью получения новых веществ, относящихся к классу ацетамидинов и изучения их полезных биологических свойств нами осуществлена реакция С-фосфорилированных N-бензоилацетамидинов с триметилхлорсиланом. Для этого были получены Na-производные исходных ацетамидинов, которые затем без выделения вводили во взаимодействие с триметилхлорсиланом.<sup>1-2</sup>



где  $R^1 = i-C_3H_7, C_4H_9$ ;  $R^2 = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ .

Реакцию (1) проводили при нагревании до 40–50 °С и перемешивании до полного превращения натрия. Так как выход натриевого производного является близким к количественному, то вторую стадию процесса – силилирование (2) проводили без выделения последнего. Мольное соотношение натрий:С-фосфорилированный ацетамидин: триметилхлор-силан = 1:1:1÷1.1. Для выделения целевого вещества хлорид натрия отделяли фильтрацией, растворитель удаляли отгонкой в вакууме. Выход продуктов реакции составил 82-87%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Shishkin V. E., Mednikov E. V., M. A. Shevchenko, Anishenko O. V., Popov U. V., Gurba E. V., Nhat Chau Bang. Russian Journal of General Chemistry, 2010, Vol. 80, № 1, с. 60-64.

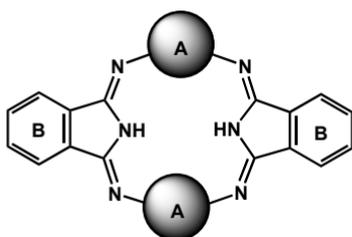
2. Шишкин В.Е., Попов Ю.В., Медников Е.В., Анищенко О.В., Шевченко М.А., Гурба Е.В. Пат. 2385870 РФ, 2010.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТИАДИАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

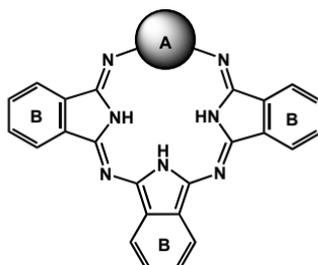
**Данилова Е.А., Трухина О.Н., Воронцова А.А., Меленчук Т.В.,  
Исляйкин М.К.**

*Научно-исследовательский институт химии макрогетероциклов  
ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический  
университет» 153000, Россия, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7  
e-mail: danilova@isuct.ru*

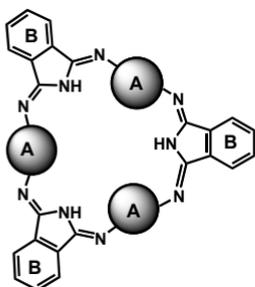
Настоящее сообщение посвящено направленному синтезу *тиадиазолсодержащих* макрогетероциклических соединений следующих типов: АВАВ- (A = 1,2,4-тиадиазольные или 2N-алкилтиадиазолиновые, B- изоиндольные фрагменты для всех типов), АВВВ- (A= 3N-алкилтиадиазолиновый фрагмент), АВВАВВ- и АВАВАВ-типа (A=1,3,4-тиадиазольные циклы).



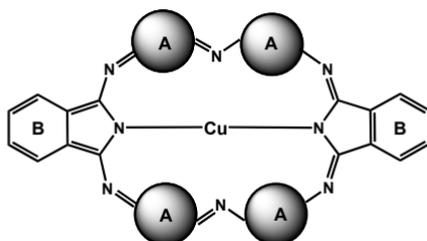
**АВАВ**



**АВВВ**



**АВАВАВ**



**ААВААВ**

Обсуждаются оптические, кислотно-основные, координационные, фотофизические и электрохимические свойства синтезированных соединений.

## СИНТЕЗ БОРИДОВ ЖЕЛЕЗА, ФОРМИРОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ СЛОЕВ НА ИХ ОСНОВЕ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ВАКУУМЕ

Дашеев Д.Э., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П.

*Отдел физических проблем БНЦ СО РАН, 670047,  
Улан-Удэ, ул.Сахьяновой, 8, e-mail: fokter@mail.ru*

В докладе обсуждается новый метод электронно-лучевого борирования<sup>1</sup>, который заключается в воздействии электронного пучка на борсодержащую насыщающую обмазку в вакууме. Применение высококонцентрированного источника энергии позволяет очень быстро передавать энергию электронного пучка при его соударении с поверхностью обрабатываемого металла или сплава, нагревать зону контакта до очень высоких температур. Это способствует увеличению диффузии бора из насыщающей обмазки по поверхности и проникновению его в объем металла, взаимодействию и образованию боридов железа. Толщина боридного слоя зависит от состава борлирующего компонента. Слои толщиной 300-360 мкм получены при использовании аморфного бора, а толщиной 100-150 мкм - карбида бора.

В настоящей работе сделана попытка формирования слоев на основе боридов  $Fe_2B$  и  $FeB$  в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), инициируемого электронным пучком в реакционных смесях с участием  $Fe_2O_3$ , В и С на поверхности стали 45 и дальнейшей электронно-лучевой наплавке продуктов. Для этого брали смесь исходных компонентов в соотношении  $Fe_2O_3 : 3B : 3C$  ( $Fe_2B$ ) и  $Fe_2O_3 : 2B : 3C$  ( $FeB$ ), тщательно перетирали в агатовой ступке, смешивали с органическим связующим и реакционную обмазку наносили на поверхность образца стали 45. Электронно-лучевую обработку проводили в вакууме не выше  $2 \times 10^{-3}$  Па при мощности электронного пучка  $W = 250-450$  Вт в течение 1-3 мин.

Толщина боридных слоев составляла 200-280 мкм ( $Fe_2B$ ) и 50-80 мкм ( $FeB$ ). Сопоставлены микроструктуры боридных слоев, сформированных различными способами. Отмечено, что слои содержат округлые включения, являющиеся первичными кристаллами боридов.

Установлено, что наименьшим износом в условиях сухого трения обладают слои на основе боридов  $Fe_2B$  и  $FeB$  (СВС).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов А.П., Сизов И.Г., Смирнягина Н.Н. и др. *Патент 2186872 РФ*, 2002.

Работа при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант 10-08-00918а.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА МИКРОСТРУКТУРУ НАНОТРУБОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Девятериков Д.М.

*Российская академия наук Уральское отделение Институт Технической Химии  
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3  
E-mail: diamond-d@mail.ru*

Синтез нанотрубок становится одним из самых важных объектом исследования в нанотехнологии. Одним из результатов этих научных исследований является успешное получение нанотрубок титана. Одним из методов получения нанотрубок  $\text{TiO}_2$ . Является гидротермальная обработка порошка диоксида титана в 10М NaOH при различных температуре и времени выдержки. Нанотрубки диоксида титана полученные гидротермальным синтезом обладают ионообменными свойствами и характеризуются высокой площадью поверхности и объемом пор. Кроме того, гидротермальный синтез несложен, рентабелен, высокопродуктивен и экологически чист.

Полученные вещества были исследованы на оптическом микроскопе BX51 (OLYMPUS, Japan) в прямом и поляризованном свете. Текстурные параметры образцов были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ASAP 2020 (Micrometrics). Удельная поверхность образцов рассчитана по уравнению BET

Согласно классификации BDDT изотермы имеют IV тип с петлей гистерезиса (типа H2), что указывает на присутствие мезопор средний диаметр которых имеет размер от 4 до 5 нм. При увеличении температуры синтеза петли гистерезиса смещаются в район высокого относительного давления, а площадь петли гистерезиса постепенно увеличивается. При температуре меньше 120 °С становится сложно наблюдать петлю гистерезиса.

На основе экспериментальных данных можно сделать вывод, что температура гидротермального синтеза, лежащая в диапазоне 150-170 °С, наиболее способствует образованию нанотрубок диоксида титана. Также было исследовано влияние условий синтеза на микроструктуру нанотрубок  $\text{TiO}_2$  вместе с временем реакции, температурой прокаливания и концентрацией промывочной кислоты

## ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РАЗЛИЧНОГО ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Демьянова Л. П.,<sup>а</sup> Трессо А.,<sup>б</sup> Дюран Е.,<sup>б</sup> Лабрюгере К.<sup>б</sup>

<sup>а</sup> *Институт геологии и природопользования ДВО РАН, 1 Relochny, Благовещенск 675000, Россия*  
e-mail: *larisa-demyanova@ascnet.ru*

<sup>б</sup> *Institute of Condensed Matter Chemistry of Bordeaux (ICMCB-CNRS), University Bordeaux 1, 87 Avenue Dr. A. Schweitzer, 33608 Pessac, France*

Поверхностные свойства наноразмерного аморфного кремнезема могут быть изменены при применении различных методов фторирования, которое приводит либо к реактивному травлению, либо осаждению на поверхности фторуглеродного слоя ( $CF_n$ ). Исходный аморфный кремнезем синтезирован с  $NH_4HF_2$  [1] из природного кремнеземсодержащего и алюмосиликатного сырья различных месторождений [2].

Физико-химические свойства поверхности были охарактеризованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и инфракрасной спектроскопии. Наноразмер кремнеземного материала не был изменен после фторирования, что было подтверждено с помощью электронной просвечивающей микроскопии в высоком разрешении.

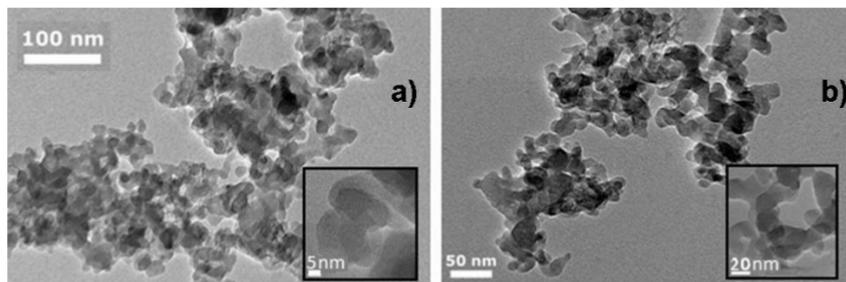


Рис. Микрофотографии а) исходного кварца полученного с применением  $NH_4HF_2$  и б) после его фторирования ВЧ-плазмой

### ЛИТЕРАТУРА

1. Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Демьянова Л.П. Патент РФ 2286947. 2006.
2. Tressaud A., Labrugère C., Durand E., Serier H., Demyanova L. P. "Surface modification of phyllosilicate minerals by fluorination methods", J. Vac. Sci. Technol. A-2010, V. 28, 2, 373.

## ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРАЗИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ\*

Дербишер Е.В., Овдиенко Е.Н., Черткова М.В., Дербишер В.Е.

*Волгоградский государственный технический университет,  
400131, Волгоград, Пр. Ленина 28,  
e-mail: derbisher2@vstu.ru*

В современных техногенных условиях, достаточно популярны сорбционные методы, использующие комплексообразование для связывания ионов металлов переменной валентности, применяемые при решении задач водоочистки и водоподготовки в качестве одной из заключительных или дополнительных стадий технологии. Наиболее активно в этой области исследуются регенерируемые полимерные сорбенты. С учетом сказанного в данной работе рассматривается возможность использования в технологии водоочистки гидразидов полимерных карбоновых кислот, полученных модификацией (гидразинолизом) вторичных полимерных материалов, содержащих метакрилатную или другую эфирную группировку, основанная на его способности образовывать координационные (комплексные) соединения.<sup>1</sup> Вторичные полимерные материалы представляют собой отработанные детали различных изделий, предназначенные для вторичной переработки или утилизации.

В общих чертах модификация заключается в пропитывании угля водным раствором полимера с последующей сушкой и термообработкой (170-190<sup>0</sup>С) с целью образования сетчатого полимера.

Обращает на себя внимание тот факт, что сорбенты с гидразидными фрагментами реализуют возможность комплексной доочистки воды различного состава, концентрации и температуры, не обладают ярко выраженной селективностью и равномерно работают с широким ассортиментом ионов, таких как, например  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , давая несколько лучшие результаты, по сравнению с известными промышленными сорбентами и в пределах проведенных исследований, достаточно стабильны в повторных циклах использования.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дербишер В.Е., Мельницкий Г.А., Кузнецов В.И. Гидразиды поликарбоновых кислот – пластификаторы цементных композиций // Известия вузов. Химия и химическая технология, Т. XXIV, вып.9, 1981, с.1131-1134.

---

\* Данная работа поддержана грантом молодых ученых ВолгГТУ

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПРИГОТОВЛЕНИЮ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАН ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СО

Десятых. И.В.<sup>а,б</sup>, Ведягин А.А.<sup>а,в</sup>

<sup>а</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5.

<sup>б</sup>Новосибирский государственный университет,  
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

<sup>в</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
630092, Новосибирск, пр. К.Маркса, 20

Одним из наиболее опасных соединений, содержащихся в выхлопах и отходящих газах, является монооксид углерода (СО) или угарный газ, объемная доля которого в отходящих газах может достигать до нескольких процентов. Таким образом, потребность в разработке и внедрении новых эффективных способов очистки отходящих газов промышленных производств от СО является актуальной задачей. Примером нового подхода к решению данной проблемы является использование мембраны или системы «мембрана - нанесенный катализатор».<sup>1-2</sup>

Настоящая работа посвящена адаптации метода поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ) для нанесения каталитически активных слоев на основе CuO и CeO<sub>2</sub> на поверхность мембран и изучению каталитической активности CuO-CeO<sub>2</sub> системы, допированной оксидами металлов (Fe, Co, Ni и Mn). Морфология и фазовый состав полученных катализаторов были охарактеризованы методами РФА, элементного анализа и СЭМ.

В качестве модельной подложки для нанесения рабочего слоя был использован стекловолоконистый материал. Выбор материалов был обусловлен высокой термостойкостью (до 1200°C), а также структурой и химическим составом, близким к керамическим мембранам, используемым в промышленности. Образцы, полученные на стекловолоконистых носителях, были исследованы в модельной реакции окисления СО. В результате проведенной работы была установлена корреляция между активностью и химическим составом образцов. Также была исследована структура и морфология активных оксидных покрытий, полученных методом ПСТ. Разработанная методика нанесения медно-цериевого слоя использована при приготовлении каталитических мембран.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Marcano J.G., Tsoisis Th.T. *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*, Wiley, VCH Verlag GmbH, 2002
2. Larbot A., *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier Science B.V., 1996, p. 119-139

## ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ВАНИЛИНА

Дикусар Е.А.<sup>а</sup>, Поткин В.И.<sup>а</sup>, Козлов Н.Г.<sup>а</sup>, Тлегенов Р.Т.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 220072, Минск, ул. Сурганова, 13, e-mail: dikusar@ifich.bas-net.by

<sup>б</sup>Каракалпакский государственный университет им. Бердаха, 230112, Нукус, ул. акад. Ч.Абдирова, 1, e-mail: rust01@intal.uz

Ванилин в значительных количествах содержится в плодах Ванили душистой (*Vanilla planifolia*, Andr.), его содержание в их высушенных плодах достигает 3%. В настоящее время большую часть ванилина получают синтетическим путем из гваякола или щелочным окислением лигнина – побочного продукта целлюлозно-бумажной промышленности [1].

Ванилин и ванилаль, а также *изо*-ванилин и *орто*-ванилин, благодаря присутствию в их молекулах гидроксильной и альдегидной групп, являются доступными исходными соединениями для получения на их основе целого ряда новых химических веществ, обладающих ценными и полезными свойствами. Использование сложноэфирной ( $\text{RCO}_2\text{R}^1$ ) и азометиновой ( $\text{RHC}=\text{NR}^1$ ) связи в качестве линкера для ковалентного присоединения к альдегидам ванилинового ряда различных функциональных и фармакофорных групп: алифатических, циклоалифатических, каркасных полициклических, ароматических, 1,2-азольных, карборановых, конденсированных ароматических синтонов и фрагментов структур как природного, так и синтетического происхождения, может служить ярким примером молекулярного дизайна. Высокая химическая устойчивость сложноэфирной группы к гидролизу и воздействию биологических сред позволяет обоснованно считать ее наиболее перспективным и удобным инструментом в области тонкого органического синтеза [1,2].

1. Синтоны ванилинового ряда в органическом синтезе. Получение, применение, биологическая активность. Кн. 1. / Е.А.Дикусар [и др.]. Нукус: «Каракалпакстан», 2010. – 224 с.

2. Азотсодержащие синтоны ванилинового ряда в органическом синтезе. Получение, применение, биологическая активность. Кн. 2. / Е.А.Дикусар [и др.]. Нукус: «Билим», 2010. – 226 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ С УЛУЧШЕННЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

**Дихтневская Л.В., Шевчук В.В., Крутько Н.П.**

*ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси», 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9,  
e-mail: dixti@yandex.ru*

Проблема улучшения физико-химических и механических свойств гранулированных калийных удобрений имеет исключительное значение в связи с повышением конкуренции на рынках сбыта и расширяющимся экспортом в дальние зарубежные страны с жарким и влажным климатом.

Установлено, что для кондиционирования гранулированного флотационного хлорида калия эффективно использование модификаторов различной химической природы.

1). Неорганические модификаторы (карбонат, гидроксид, фосфат натрия), устраняющие отрицательное влияние содержащихся в хлористом калии сильно гигроскопичных хлоридов кальция и магния путем перевода их в нерастворимые и малогигроскопичные соединения, способствуют повышению гидрофобности и прочности гранул.<sup>1-2</sup>

2). Поверхностно-активные вещества, в частности, высшие алифатические амины, благодаря высокому средству аминной группы к поверхности КСl и взаимодействию углеводородных цепей в адсорбционных слоях препятствуют сближению поверхностей минералов и способствуют снижению слеживаемости продукта.<sup>3-4</sup>

3). Аполярные соединения, служащие структурно-механическим барьером против когезионного сцепления кристаллов, способствуют снижению пылимости и слеживаемости продукта.<sup>3-4</sup>

Разработанные способы кондиционирования с использованием модификаторов на основе кальцинированной соды, жирных аминов и нефтепродуктов обеспечили высокую степень защиты гранул от влагопоглощения, разрушаемости, слеживаемости и пылимости в условиях повышенных температур и влажностей воздуха, повышение конкурентоспособности и экспорта гранулированных калийных удобрений, производимых на ОАО «Беларуськалий».

### ЛИТЕРАТУРА

1. Можейко Ф.Ф., Маркин А.Д., Жданович И.Б. и др. *Патент 5966 РБ*, 2004.
2. Крутько Н.П., Шевчук В.В., Маркин А.Д. и др. *Патент 8537 РБ*, 2006.
3. Крутько Н.П., Дихтневская Л.В., Можейко Ф.Ф. и др. *Патент 7861 РБ*, 2006.
4. Крутько Н.П., Маркин А.Д., Дихтневская Л.В. и др. *Патент 11551 РБ*, 2009.

## АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

**Дмитрук А.Ф., Володченко И.И., Лесишина Ю.О.**

*Донецкий национальный университет экономики и торговли  
имени Михаила Туган-Барановского, 83050, г. Донецк, у.Щорса, 31  
e-mail: dmitruk@kaf.donduet.edu.ua*

Изучен качественный и количественный состав растительных экстрактов, полученных в среде субкритической воды, оценена их антирадикальная активность (АРА).

Объекты исследования: листья и цветки боярышника кроваво-красного, цветки липы сердцевидной, бессмертника песчаного, ромашки аптечной и трава зверобоя продырявленного. Экстракцию в субкритических условиях проводили в реакторе из нержавеющей стали при  $T = 393 \text{ K}$  в течение 10 минут (соотношение сырье:бидистиллят = 1:10). После охлаждения реактора его содержимое последовательно обрабатывали водой, этанолом, этилацетатом и гексаном.

Экстракция в данных условиях позволяет извлекать из растительного сырья до 38% веществ различной химической природы. Методами УФ- и ИК-спектроскопии установлено, что в водных фракциях экстрактов содержатся простые фенолы и восстановленные формы флавоноидов, углеводные компоненты; в составе этанольных фракций обнаружены флавоны, флавонолы, их гликозиды, фенолкарбоновые кислоты, метоксилированные производные этих соединений. Максимальным содержанием водорастворимых фенолов характеризуется экстракт ромашки (5,30%), минимальным – экстракт боярышника (0,88%). Наибольшее количество этанольнорастворимых фенолов содержится в экстракте зверобоя (2,35%), наименьшее – в липе (0,49%). Максимальным содержанием флавонолов характеризуется этанольная фракция экстракта зверобоя (1,84%), минимальным – липы (0,31%).

АРА водо- и этанольной фракций экстрактов оценивали по величине константы скорости реакции ( $k$ ) их взаимодействия со свободным радикалом дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ). Изменение концентрации ДФПГ определяли спектрофотометрическим методом при  $T = 290 \text{ K}$ . Кинетика реакций экстрактов с ДФПГ в интервале 0-200 сек подчиняется кинетическому уравнению псевдопервого порядка по ДФПГ, за исключением водной фракции экстракта бессмертника. АРА водных фракций экстрактов разных растений практически одинакова ( $k \approx 0,1 \text{ сек}^{-1}$ ), АРА этанольных фракций изменяется в пределах ( $k \approx 0,03\text{-}0,44 \text{ сек}^{-1}$ ).

## МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ПОЛИБУТЕНА НА СВОЙСТВА ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА

**Долинская Р.М., Щербина Е. И., Свидерская Т.Д.**

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», ул. Свердлова 13а, г. Минск, Республика Беларусь  
rais\_a\_dolinskaya@mail.ru*

Создание новых высокоэффективных модифицирующих систем для резин, разработка рациональных методов их применения возможны только на основе детального изучения механизма действия низкомолекулярных полифункциональных модификаторов, изучения взаимосвязи между их структурой, свойствами, реакционной способностью, и в конечном итоге, между их модифицирующей активностью и свойствами резин. Применение активных соединений в качестве ингредиентов эластомерных композиций позволяет эффективно регулировать характеристику эластомерных композиций, что ведет к повышению качества разнообразных резиновых изделий. Резиновая промышленность испытывает острейший дефицит в модификаторах несмотря на то, что в последнее время широкое развитие и практическое применение получили многоплановые работы по модификации резин различными соединениями, поэтому работы по поиску и изучению новых видов и типов модифицирующих систем являются актуальными.

Объектом исследований являлись полимерные композиционные материалы.

Цель работы: разработать новые полимерные композиционные материалы методами химической модификации эластомеров с улучшенными термическими и физико-механическими свойствами.

В работе показано, что при содержании полибутена-1 марки РВ 0110М 5-10 мас.ч, а марки РВ 8640М до 20 мас.ч возрастает вязкость резиновых смесей, твердость по ШОРу А и по ИСО, но прочностные показатели (условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве) ухудшаются. Следовательно, оптимальная дозировка полибутена-1 в эластомерной композиции не должна превышать 10 мас. ч на 100 мас. ч каучука.

Таким образом, полибутен-1 можно использовать в качестве перспективного модификатора каучуков специального назначения при создании эластомерных композиций предназначенных для изготовления полимерных материалов с улучшенным комплексом свойств.

Работа выполнена в рамках задания 2.24 ГППИ «Полимерные материалы и технологии» НАН Беларуси.

## РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$ В ПРИСУТСТВИИ КАРБАМИДА

Дормешкин О.Б., Черчес Г.Х., Гаврилюк А.Н.

УО «Белорусский государственный технологический университет»,  
220050, Минск, ул. Сverdлова 13<sup>а</sup>, e-mail: gavrilyuk\_andrew@mail.ru

Получение высоких урожаев и качественной сельскохозяйственной продукции обеспечиваются все в большей степени новыми сортами зерновых культур и применением новых видов комплексных удобрений. В России, Беларуси, Украине и других странах в настоящее время в ассортименте минеральных удобрений все большее значение приобретают жидкие виды удобрений.

Для установления оптимального состава ЖКУ и СЖКУ с максимальным содержанием и уравновешенным соотношением питательных элементов необходимы сведения о взаимной растворимости составляющих компонентов: фосфатов аммония, карбамида, хлорида калия.

Исследованию растворимости в двойных и тройных системах, включающих указанные соединения, посвящено значительное количество публикаций<sup>1–5</sup>, однако сведения о растворимости в многокомпонентных системах либо ограничены узкой областью составов, либо представлены в форме, не дающей информации о растворимости каждого компонента. Менее всего данных имеется о растворимости в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ . При разработке условий получения жидких удобрений с максимальным содержанием питательных элементов, было необходимо изучить влияния карбамида на совместную растворимость дигидро- и гидрофосфатов аммония.

Результаты проведенного исследования имеют практическое значение при установлении условий получения жидких и суспендированных комплексных удобрений с требуемым соотношением и содержанием питательных элементов. Полученные результаты по растворимости могут быть использованы в качестве справочных данных при проведении различных исследований свойств системы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ .

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Справочник по растворимости : в 3 т. / В. Б. Коган [и др.]; отв. ред. В. В. Кафаров. М.–Л.: АН СССР, 1961–1970. 3 т.
2. Тудоровская Г.Л., Марголис Ф.Г. // Успехи химии. 1965. Т. 34, № 12. С. 2124–2143.
3. Сарбаев А.Н., Малышева Л.С. // ЖПХ. 1974. Т. 47, № 12. С. 2764–2766.
4. Сарбаев А.Н. [и др.] // Химическая промышленность. 1978. № 6. С. 433–435.
5. Кочетков В.Н. Производство жидких комплексных удобрений. М.: Химия, 1978. 240 с.

## НОВЫЕ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ УГЛЕПЛАСТИКИ ПО НОВОМУ СПОСОБУ ПОЛУЧЕНИЯ

**Дубкова В. И., Крутько Н. П., Комаревич В. Г., Минкевич Т. С.**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
220072 Минск, Беларусь, Сурганова 9/1  
e-mail: dubkova@igic.bas-net.by*

В Институте общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси разработан новый способ формирования композиций, обеспечивающий высокую степень наполнения термопластов (до 87 мас. %) углеродными наполнителями. Образцы композиционных материалов изготавливали по порошковой технологии. Из полимерных матриц были выбраны полиэтилентерефталат, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полиамид, полиметиметакрилат, полиэтилен высокого давления, поливинилбутираль. Наполнителем служили металлоуглеродные (Me-УВ) волокна (алюминий-, никель, железо-, медь-, цинк-, олово-, свинец-, цирконий, молибденсодержащие) и углеродные материалы, получаемые из растительной биомассы природного происхождения, отходов сельскохозяйственных культур, деревообрабатывающей промышленности и производства целлюлозных волокон. В качестве прекурсора использовали кожуру бананов или цитрусовых (апельсин, мандарин, лимон), древесные отходы (опилки, стружка), отходы зерновых культур (рожь, ячмень, пшеница, кукуруза), отходы льна и целлюлозных волокон.

Установлено значительное повышение выхода углеродного материала при карбонизации растительных отходов по сравнению с немодифицированными гидратцеллюлозными волокнами, получаемыми при тех же температурах термообработки. Выявлено влияние Me-УВ и углеродного наполнителя, получаемого из отходов растительной биомассы на процесс формирования композиционного материала, проявляющееся в физико-химическом взаимодействии на границе раздела фаз наполнитель-полимер и дополнительном структурировании полимерной матрицы в межфазной зоне при формировании композиции. При высоких степенях наполнения, когда практически весь полимер переходит в поверхностный слой, наблюдается резкое изменение всех его характеристик.

Разработанные композиты обладают высокой стойкостью к агрессивным средам, теплостойкостью, износостойкостью с низким коэффициентом трения, электрическими свойствами от диэлектрика до проводника, высокими механическими показателями и функциональными свойствами и предназначены для применения в различных отраслях промышленности.

Работа при финансовой поддержке ГКПНИ «Химические реагенты и материалы», тема 13.

## ПОРОШКИ И КРИСТАЛЛЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}(\text{Ln}^{\text{I}}, \text{Ln}^{\text{II}})\text{S}_4$ ( $\text{Ln}^{\text{I}}, \text{Ln}^{\text{II}} = \text{La} - \text{Lu}$ )

Елышев А.В., Андреев П.О.

ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет»,  
г. Тюмень, ул. Семакова 10, 625003, sheffield87@inbox.ru

Твердые растворы  $\text{Sr}(\text{Ln}^{\text{I}}_{\text{RX}}, \text{Ln}^{\text{II}}_{\text{X}})\text{S}_4$  являются перспективными лазерными материалами, в которых могут быть созданные необходимые концентрации редкоземельных ионов.

В системах  $\text{SrLn}_2\text{S}_4 - \text{SrLn}'_2\text{S}_4$  имеется три типа фазовых диаграмм.

В системах для  $\text{Ln}^{\text{I}}, \text{Ln}^{\text{II}} = \text{La} - \text{Gd}$  образуется непрерывный твердый раствор  $\text{Sr}(\text{Ln}^{1-x}\text{Ln}^{\text{II}x})\text{S}_4$  со структурной типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . Катионная и анионная подрешётка полностью заполнены. Катионы  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ln}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ln}^{\text{II}}$  распределены статически. Соединения  $\text{SrLn}_2\text{S}_4(\text{La} - \text{Gd})$  плавятся инконгруэнтно, таблетки твердых растворов формируются керамическим методом.

В системах для  $\text{Ln}^{\text{I}}, \text{Ln}^{\text{II}} = \text{Tb} - \text{Lu}$ , Y имеет непрерывный твердый раствор со структурой типа  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . В структуре катионы  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ln}^{+3}$  занимают различные позиции. Конгруэнтный характер плавления соединений  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  позволяет получать кристаллы твердого раствора направленной кристаллизацией из расплава.

Системы для  $\text{Ln}_\perp = \text{La} - \text{Gd}$ ,  $\text{Ln}_\parallel = \text{Tb} - \text{Lu}$ , Y эвтектического типа с ограниченной растворимостью на основе исходных компонентов. Концентрации ионов активатором до 5 мол. % позволяют для ряда сочетаний получать кристаллы.

Для всех твердых растворов разработаны методы получения гомогенных порошков. Шихта для сульфидирования получена путем соединения сульфатов либо термическим разложением закристаллизованных нитратов.

Получены образцы для аттестации оптических свойств.

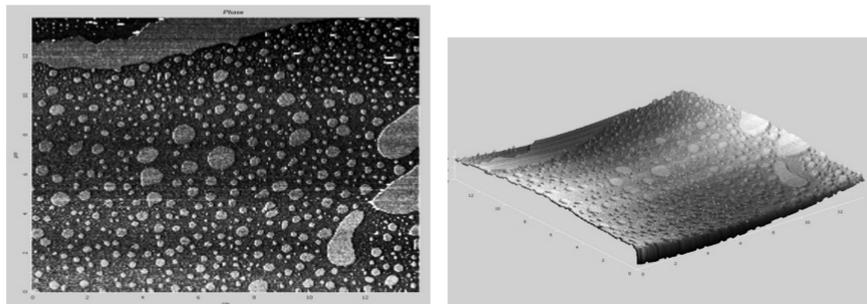


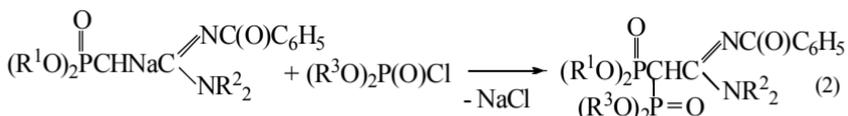
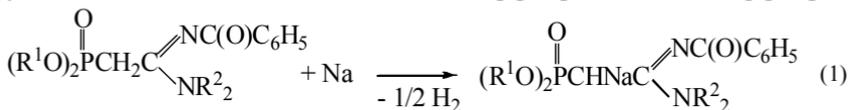
Рис 1. Топография поверхности и 3-d изображение частиц. Определение размеров частиц проводилось на атомно-силовом зондовом микроскопе Ntegra Aura

## СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТАМИДИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ ФОСФОРИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

**Еменка Б.Д., Шишкин В.Е., Медников Е.В., Шевченко М.А.,  
Анищенко О.В., Попов Ю.В., Гурба Е.В.**

*Волгоградский государственный технический университет  
Россия, 400131, Волгоград, пр. Ленина, 28,  
e-mail: tons@vstu.ru*

С целью синтеза новых структур ацетамидинов, содержащих два атома фосфора, было осуществлено фосфорилирование натриевых производных С-фосфорилированных ацетамидинов.<sup>1</sup> В качестве фосфорилирующих агентов использовали диметилхлорфосфат и диэтилхлорфосфат.



где  $R^1 = i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ ;  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ ;  $R^3 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ;

Реакцию (1) проводили при нагревании до 40–50 °С и интенсивном перемешивании до полного превращения натрия. Так как выход натриевого производного является близким к количественному, то вторую стадию процесса – фосфорилирование (2) проводили без выделения последнего. Синтезы осуществлялись при мольном соотношении натрий: С-фосфорилированный ацетамидин:диалкилхлорфосфат=1:1:1. Для выделения целевого вещества реакционную массу охлаждали до температуры 20÷30 °С, хлорид натрия отделяли фильтрацией, растворитель удаляли отгонкой в вакууме. Выход продуктов реакции составил более 80%.

Компьютерным скринингом биологической активности установлено, что у полученных ацетамидинов с высокой вероятностью прогнозируется противоопухолевая и противовоспалительная активности. Таким образом, можно говорить о перспективности полученных соединений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Shishkin V. E., Mednikov E. V., M. A. Shevchenko, Anishenko O. V., Popov U. V., Gurba E.V., Nhat Chau Bang. Russian Journal of General Chemistry, 2010, Vol. 80, № 1, с. 60-64.

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

**Еременко Н.К., Образцова И.И., Сименюк Г.Ю.**

*Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения  
Российской Академии Наук, 650000, Кемерово, Советский проспект, 18  
e-mail: iuxm@yandex.ru*

В современной науке одним из актуальных направлений является синтез и исследование высокоэффективных катализаторов гидрирования ароматических нитросоединений в соответствующие амины, находящие применение в производстве красителей, лекарственных препаратов, ингибиторов коррозии, антидетонационных присадок к бензинам и др.<sup>1-3</sup>

Ранее нами были разработаны палладиевые трифенилфосфиновые катализаторы восстановления ароматических нитросоединений водородом при температуре 30-60°C и атмосферном давлении, обладающие высокой активностью, селективностью (до 100 %) и стабильностью (более 50 циклов гидрирования).<sup>3,4</sup>

В настоящей работе разработаны методики получения наноразмерных биметаллических катализаторов (Pd-Ni, Pd-Cu, Pd-Ag) гидрирования ароматических нитросоединений водородом при 60°C и нормальном давлении. Катализаторы получали восстановлением солей металлов (Cu, Ag или Ni) и соли палладия гидразином по четырем методикам, отличающимся порядком введения компонентов. Установлено, что полученные биметаллические катализаторы обладают более высокой активностью по сравнению с металлическим палладием, так как, согласно литературным данным, введение второго металла влияет на геометрические и электронные свойства активных центров катализатора, что способствует повышению его селективности и стабильности.<sup>5</sup> Показано, что природа второго металла (Cu, Ag, Ni) в биметаллической паре Pd-металл оказывает существенное влияние на их каталитическую активность. Обнаружено, что каталитическая активность изученных нами биметаллических систем зависит от условий их приготовления и увеличивается в ряду Pd-Cu < Pd-Ag << Pd-Ni.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бакланов А.В., Дегтярев В.В., Шубаев Д.И., Шубаев С.Д. Патент 2246527 РФ, 2005.
2. Дорохов В.Г., Барелко В.В., Бальжинимаяев Б.С. и др. Патент 2156654 РФ, 2000.
3. Образцова И.И., Ефимов О.А. Журнал прикладной химии, 2004, **77**, 517.
4. Образцова И.И., Еременко Н.К., Велякина Ю.Н. Кинетика и катализ, 2008, **49**, 422.
5. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В. и др. Успехи химии, 2009, **78**, 248.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 10-03-98001 р\_сибирь\_a

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ 5%Ni/УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛМАЗ

**Ерохин А.В.<sup>а</sup>, Локтева Е.С.<sup>а</sup>, Голубина Е.В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Химический факультет, Московский Государственный Университет имени  
М.В.Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы д.1 стр. 3,  
e-mail: ErokhinAleksy@gmail.com*

Гидрирование фенилацетилена является важной промышленной задачей при производстве полистирола. Фенилацетилен, присутствующий в качестве нежелательной примеси в сырьевом стироле, отравляет катализаторы полимеризации и снижает качество продукта полимеризации. Эффективным способом избавления от примеси является селективное гидрирование фенилацетилена до стирола. Перспективным носителем для катализатора селективного гидрирования фенилацетилена является ультрадисперсный алмаз (УДА). Он обладает механической и термической стабильностью, развитой удельной поверхностью и содержит поверхностные функциональные группы, количество и состав которых можно изменять путём специальной химической обработки [1]. Поверхностные функциональные группы позволяют стабилизировать наноразмерные частицы металла на поверхности носителя [2]. В работе исследовали 5% Ni/УДА в реакции гидрирования фенилацетилена. Методом температурно-программируемого восстановления обнаружены две окисленные формы никеля, которые восстанавливаются при температурах 260°C и 330°C. Основываясь на литературных данных [3], мы предполагаем, что сначала восстанавливается оксид никеля, непечно связанный с носителем (свободная форма), а затем оксид никеля, связанный с поверхностными функциональными группами УДА (связанная форма). Показано, что удаление свободной формы оксида никеля с помощью уксусной кислоты увеличивает селективность гидрирования фенилацетилена до стирола от 66% до 97% при 100°C.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- [1] Долматов В.Ю. *Успехи химии*. 2007. Т. 76. №4. С. 375-397.
- [2] Golubina E. V., Kachevskiy S.A., Lokteva E.S. *Mendeleev Commun.*, 2009, V. 19, P. 133–135.
- [3] Kirumakki S. R., Shpeizer B. G., Sagar G. V. *Journal of Catalysis* 2006 V.242 P. 319–331.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Гос. контракт № 02.740.11.0026) и РФФИ (гранты 10-03-00372-а и 11-03-00820-а).

## РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОПЕПТИДОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПАРООБРАЗНЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ И ВОДЕ

**Ефимова И.Г.<sup>а</sup>, Зиганшин М.А.<sup>а</sup>, Горбачук В.В.<sup>а</sup>,  
Зиганшина С.А.<sup>б</sup>, Чукланов А.П.<sup>б</sup>, Бухараев А.А.<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ,  
ул. Кремлевская, д.18, Казань, Россия.*

*<sup>б</sup>Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН,  
Сибирский тракт, д.10/7, Казань, Россия.  
E-mail: iefimova@ksu.ru*

Исследования и разработка пористых материалов на основе олигопептидов стало одним из основных направлений в материаловедении и супрамолекулярной химии.

В настоящей работе рецепторные свойства олигопептидов L-аланил-L-валина, L-валил-L-аланина и L-лейцил-L-лейцил-L-лейцина по отношению к паробразным органическим соединениям и воде изучались с помощью метода кварцевых микровесов. Обратимость связывания сорбатов изучалась методом совмещенной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии с масс-спектрометрическим анализом газообразных продуктов разложения. Морфология поверхность тонких пленок олигопептидов до и после взаимодействия с сорбатами была охарактеризована методом атомно-силовой микроскопии.

Сорбционная емкость олигопептидов в целом уменьшается с ростом размеров молекул органических сорбатов. Было обнаружено, что при сорбции метанола и нитрометана дипептидами морфология поверхности пленки практически не изменяется. Связывание паров толуола и пиридина пленками дипептидов приводит к формированию устойчивых наноразмерных островков на изначально гладкой поверхности пленки. В результате изменения морфологии пленки её рецепторная способность снижается.

Трипептид L-лейцил-L-лейцил-L-лейцин кристаллизуется из раствора в метаноле с образованием пленки, покрытой микро- и нанокристалликами. Сорбция паров относительно крупных сорбатов, способных к эффективному связыванию трипептидом, приводит к полному разрушению кристалликов на поверхности пленки.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ № 09-03-97011-р\_поволжье, Госконтракт с ФАО №ГП2345.

## ПРОМЫШЛЕННЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

**Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Кашинская А.В., Тесакова Г.М.**

*ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», 301660 г. Новомосковск, ул. Связи, 10  
vne@niap-kt.ru*

Промышленные никелевые катализаторы метанирования серии НИАП-07, обладая высокими каталитической активностью, термостабильностью, механической прочностью и большим сроком службы, в настоящее время не отвечают требованиям промышленности по температуре активации, содержанию активного компонента, показателю гидравлического сопротивления слоя.

Существующая технология приготовления промышленных никелевых катализаторов метанирования серии НИАП-07 смешанного типа основана на синтезе никель-алюминиевой композиции в водноаммиачной среде с последующими стадиями сушки, прокаливания и таблетирования. Активация NiO протекает в области 300÷450 °С. Перепад давления в метанаторе на единицу высоты слоя катализатора в виде цилиндрических таблеток при  $\rho w^2=40 \text{ кг/м}^2\cdot\text{с}^2$  составляет 1,9 атм/м.

Основу катализатора метанирования нового поколения составляет никель-алюминиевая композиция, полученная в результате взаимодействия гидроксокарбоната никеля и оксида алюминия с специальным жидким реагентом. Результатом взаимодействия является образование гидроксокарбоалюмината никеля, являющегося предшественником активной составляющей катализатора. Максимальное количество этого соединения образуется при соотношении  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}=1,1\div 1,2$ . В состав никель-алюминиевой композиции вводили в качестве гидравлического связующего алюминат кальция, что позволило изготавливать катализатор в виде таблетки, кольца, экструдата. Перепад давления в метанаторе с использованием катализатора в виде колец при  $\rho w^2=40 \text{ кг/м}^2\cdot\text{с}^2$  составляет 0,7 атм/м, что на 1,2 атм/м меньше, чем у промышленного катализатора. Определены оптимальные условия проведения гидротермальной обработки, позволяющие достигать больших значений механической прочности. Независимо от вида применяемого носителя и содержания активного компонента активация является двухстадийным процессом. Активный компонент начинает восстанавливаться при температуре на 100 °С ниже по сравнению с промышленным катализатором. Дисперсность никеля даже после перегрева в восстановительной среде при 650 °С находится на уровне 40÷70 Å, что указывает на высокую активность и термостабильность исследуемых катализаторов. Отработано приготовление катализатора на промышленном оборудовании.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ (Ti-Ru)O<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ, ДЛЯ ЭФФЕКТИВНЫХ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ВОДЫ

**Ешмететьева Е.Н., Красиков А.В., Первухина М.С.**

*ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 191015, Санкт-Петербург,  
ул. Шпалерная д.49, victorm@crism.ru*

С конца 60-х годов широкое применение в хлорной промышленности и электроэкстракции никеля и кобальта получили титановые аноды с активным покрытием состава 30% (мол.) RuO<sub>2</sub> и 70% (мол.) TiO<sub>2</sub> (ОРТА)<sup>1</sup>. Как оказалось, данные аноды могут также успешно использоваться в системах очистки воды<sup>2</sup>. Преимущества ОРТА обусловлены высокими селективными и электрокаталитическими свойствами и коррозионной стойкостью покрытия при анодной поляризации. Эти качества сочетаются с высокими технологическими и конструкционными свойствами титановой основы, достаточно низким электрическим сопротивлением, хорошими механическими свойствами и др.<sup>3</sup>.

В работе были получены пленки, состоящие из оксидов рутения и титана, двумя методами: традиционным – термическим разложением солей титана и рутения, и новым – вакуумным магнетронным напылением<sup>4</sup> на установке Магна ТМ-5 с компьютерным управлением. Был проведен сравнительный анализ полученных покрытий по таким параметрам, как: твердость, толщина, фазовый и химический состав, электрохимическая активность, равномерность распределения элементов по поверхности. Анализ результатов показывает возможность получения каталитически активных покрытий с помощью управляемого процесса магнетронного напыления. Это открывает реальные перспективы для промышленного производства анодов для установок систем очистки воды типа «Каскад».

### ЛИТЕРАТУРА

1. Водоподготовка: Справочник. / Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
2. Андреев В.С. Электроуправляемая сорбция в гетерогенных системах. Возможности и перспективы электрокондиционирования при децентрализованной водоподготовке // Электроуправляемая сорбция в практике водоочистки. Доклады межрегиональной научно-технической конференции: «Новейшие инженерные разработки в области водоподготовки и водоотведения». СПб, 2006.
3. Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии М., «Химия», 1977. – 264 с.
4. Минайчев, В. Е. Магнетронные распылительные устройства (магратроны) / В. Е. Минайчев, В. В. Одинокоев, Г. П. Тюфаева (1979): Обзоры по электронной технике / М-во электронной пром-сти СССР. — Москва : Электроника, 1968-. Вып.8(659).

## СОСТОЯНИЕ АТОМОВ НИКЕЛЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НИОБАТА ВИСМУТА

**Жаренкова В.Н., Жук Н.А., Чежина Н.В.\***

*Сыктывкарский государственный университет,  
167001, Сыктывкар, Октябрьский проспект, 55, chem-bio@syktsu.ru*

*\*Санкт-Петербургский государственный университет*

В настоящей работе проведено исследование состояния атомов никеля в твердых растворах  $\text{Vi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\Delta}$ . Образцы синтезированы керамическим методом из оксидов  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$  при температуре  $650^\circ\text{C}$  и  $950^\circ\text{C}$  в течение 170 часов. Фазовый состав керамических образцов определен методом рентгенофазового анализа (ДРОН-4-13,  $\text{CuK}_\alpha$ ). Установлено, что твердые растворы  $\text{Vi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\Delta}$  образуются при  $x \leq 0.08$ , имеют структуру дефектного флюорита с параметром элементарной ячейки  $a = 5.500 \text{ \AA}$ . Измерения магнитной восприимчивости никельсодержащих твердых растворов проведены методом Фарадея в интервале температур 77-400 К. Диамагнитные поправки при расчете парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости вводили с учетом восприимчивости  $\text{Vi}_3\text{NbO}_7$ , измеренной в том же температурном интервале.

Установлено, что для всех твердых растворов температурные зависимости обратной величины парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости подчиняются закону Кюри-Вейсса. Экстраполяцией изотерм парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости на нулевую концентрацию получены значения магнитной восприимчивости, соответствующие величине магнитного момента 2,54 МБ. Исходя из независимости величины магнитного момента от температуры сделано предположение о наличии в разбавленных твердых растворах парамагнитных атомов никеля (II) и низкоспиновых атомов Ni (III). С увеличением концентрации никеля в твердых растворах уменьшается доля трехвалентных атомов никеля и увеличивается доля димеров из атомов никеля (II) с антиферромагнитным типом обмена.

## НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИЕ СИЛИКАТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОКОРУНДА

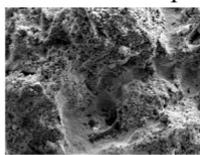
**Жарменов А.А., Мырзалиева С.К., Аймбетова Э.О.**

*РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», 050036, г. Алматы, ул. Жандосова, 67,  
e-mail: de7482@mail.ru*

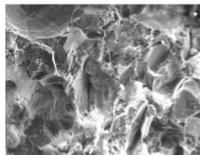
Разработка новых химически стойких силикатных композиционных материалов (СКМ) может производиться по современной, высокоэффективной технологии, основанной на вовлечении в комплексную переработку техногенных отходов алюмотермических процессов металлургии редких элементов.

Нами предложены уникальные химически стойкие составы СКМ,<sup>1</sup> где в качестве наполнителя использован переплавленный оксид алюминия (электрокорунд), который является отходом при производстве ниобия и ценным сырьем, прошедшим предварительную механическую и термическую обработку, представляющую собой высокотемпературную  $\alpha$ -фазу с вкраплениями частиц металлического ниобия. Для получения кислотоупорных конструкционных материалов были предложены составы керамической массы,<sup>2</sup> с добавлением тугоплавкой глины.

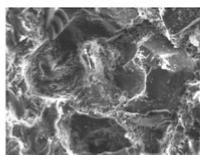
На рисунке представлены микрофотографии образцов СКМ оптимального состава, где структуры представлены в основном стеклокристаллическими фазами. Развитая трещиноватость и пористость благоприятствуют повышению термической стойкости.



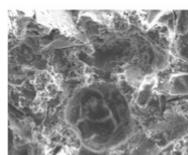
а) СКМ-4



б) СКМ-9



в) СКМГл.-2



г) СКМГл.-4

Таким образом, структура и соответственно свойства СКМ определяются оптимальным составом крупных и тонкодисперсных фракций электрокорунда в СКМ с добавлением дополнительной тонкодисперсной фракции глины.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Жарменов А.А., Мырзалиева С.К., Аймбетова Э.О. Проблемы получения перспективных материалов из промышленных отходов. 11 конференция по окружающей среде и переработке минералов./ Острава, Чешская Республика, 2007. с.181-186.

2. Инновационный патент №21333 на изобретение. Керамическая масса для изготовления конструкционных материалов./Жарменов А.А. Мырзалиева С.К., Аймбетова Э.О.; опубл. 15.06.2009, Бюл. №6. - 3 стр.

Работа выполнена в РГП «НЦ КПМС РК» в соответствии с планом НИР МОН РК 04.03.01.11.Т9.

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ФЕРРОМАГНИТНЫХ $Mn_xGe_{1-x}$ ФАЗ В $Mn/Ge$ ДВУХСЛОЙНЫХ НАНОПЛЕНКАХ

**Жигалов В.С.<sup>2</sup>, Мягков В.Г.<sup>1</sup>, Быкова Л.Е.<sup>1</sup>,  
Мацынин А.А.<sup>2</sup>, Бондаренко Г.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения  
Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский государственный аэрокосмический университет  
им. М.Ф. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия  
e-mail: miagkov@iph.krasn.ru

В литературе широко обсуждаются перспективные наноматериалы спинтроники на основе 3d-металл – полупроводник  $Mn_xGe_{1-x}$ . Однако природа ферромагнетизма в  $Mn_xGe_{1-x}$  сплавах остаётся не ясной. Важную информацию может дать исследование твёрдофазных реакций в  $Mn/Ge$  наноплёнках.

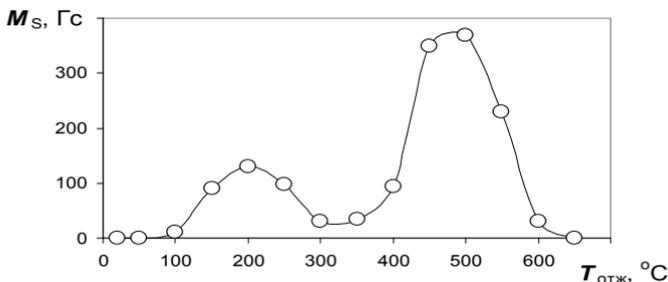


Рис. 1. Зависимость намагниченности насыщения от температуры отжига двух-слойной  $Mn/Ge$  структуры

На рис. 1 представлена зависимость намагниченности насыщения  $Mn/Ge$  плёночного образца от температуры отжига. Из зависимости видно, что магнитный порядок в образцах начинается при температуре  $\sim 100$  °C, что связано со стартом первой ферромагнитной фазы. Уменьшение намагниченности насыщения после  $\sim 200$  °C указывает на начало образования неферромагнитной фазы в образце. После отжигов при температурах выше  $\sim 400$  °C происходит резкое увеличение намагниченности насыщения, что связано с образованием второй ферромагнитной фазы. Спад намагниченности при высоких температурах, возможно, связан с частичным испарением марганца из пленки. Особенности поведения намагниченности в зависимости от температуры отжига (рис.1) связаны с образованием  $Mn_xGe_{1-x}$  фаз, которые начинают формироваться при температурах отжига  $\sim 100$  °C,  $\sim 200$  °C и  $\sim 400$  °C. Для идентификации этих фаз были проведены рентгеноструктурные исследования, которые показали последовательное образование  $Mn_5Ge_3$ ,  $Mn_{3,4}Ge$ ,  $Mn_3Ge_2$  фаз.

Работа поддержана АБЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы) проект № 2.1.1/9193.

## НОВЫЙ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ АДСОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

**Жигачева И.В.\*, Бурлакова Е.Б\*, Голощанов А.Н.\*,  
Воронков М.Г.\*\***

*\*Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики  
им. Н.М. Эмануэля, 119334 г. Москва, ул. Косыгина, 4.,  
E mail:zhigacheva@mail.ru*

*\*\* Учреждение Российской академии наук  
Иркутский институт органической химии им.А.Е. Фаворского,  
г.Иркутск, ул. Фаворского, 1, E mail:voronkov@isc.nw.ru*

Особое место среди отходящих газов промышленных предприятий занимают полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и нитрозамины (НА). При длительном воздействии эти вещества даже в микродозах приводят к развитию ряда патологических состояний.<sup>1</sup> Целью работы являлся поиск эффективных адсорбентов для улавливания ПАУ и НА. Одними из наиболее дешевых и эффективных адсорбентов, используемых в фильтрах является природные цеолиты. Для повышения адсорбционной емкости этих адсорбентов их обработали Онкосорбом (N,N'-бис(3-триэтоксисилилпропил)-тиокарбамидом). При этом эффективность улавливания летучих НА возросла с 30% до 77% и ПАУ с 20% до 63,7%. Повышение эффективности адсорбции токсикантов из газо-воздушной смеси отразилось и на биологических показателях.

Шестимесячная затравка крыс газо-воздушной смесью (по составу сходной с воздухом в промышленной зоне) приводила к достоверному снижению гуморального иммунитета: уменьшалась активность таких ферментов лейкоцитов как  $\alpha$ -глицерофосфатдегидрогеназы (ГФДГ) (на 20%) и сукцинатдегидрогеназы (СДГ) (30%). Более того, происходило резкое снижение (более чем в 3 раза) числа клеток селезенки и числа антител образующих клеток (АОК). Отметим, что пропускание газо-воздушной смеси через новый адсорбент не вызывало изменений в гуморальном иммунитете животных. В связи с приведенными данными можно прийти к заключению, что пропитка «Онкосорбом» цеолита повышает адсорбцию токсических веществ из газо-воздушных смесей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. I Stepanov, S.S. Hetcht. Chemical Research Toxicology 2009, 22(2), 406-414

## АНИОН-РАДИКАЛЫ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ АТОМ КРЕМНИЯ В ГЕТЕРОЦИКЛ

**Жильцов В.В., Казакова В.М.**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии. Россия,  
119571, Москва, пр. Вернадского, 86. pestovsm@yandex.ru*

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и квантовохимические расчеты являются взаимодополняющими методами изучения строения радикалов и ион-радикалов. Общепринятым является подход, при котором экспериментальные результаты ЭПР-спектроскопии подтверждаются квантовохимическими расчетами. С другой стороны анализ спектров ЭПР часто требует предварительного проведения квантовохимических расчетов.

Рядом квантовохимических методов проведены расчеты анион-радикалов гетероциклических кремнийорганических соединений, включающих атом кремния в гетероцикл (1,1-диметил-1-силаинден и производные 1-силациклобутана), и их нециклических модулей и аналогов.

Интерпретация спектров ЭПР проведена путем сравнения экспериментальных спектров и смоделированных на основе проведенных квантовохимических расчетов. Обсуждается влияние выбранного квантовохимического метода на адекватность реконструирования спектров.

На основании полученных данных предложены схемы распределения спиновой плотности в анион-радикалах орто-замещенных производных бензола с кремнийорганическим и неопределенным заместителями. Обсуждается строение исследованных парамагнитных систем.

**АКВААМИНОДИФОСФАТЫ  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$** 

**Жиляк И.Д.,<sup>а</sup> Копилевич В.А.,<sup>б</sup> Войтенко Л.В.,<sup>б</sup>  
Савченко Д.А.,<sup>б</sup> Прокопчук Н.М.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Уманский национальный университет садоводства, 20305, Украина,  
г. Умань, ул. Институтская, 1, e-mail: Zhilyak@i.ua

<sup>б</sup>Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины,  
03041, Украина, г. Киев, ул. Героев Обороны, 17

Исследования посвящены синтезу новых соединений и изучению свойств индивидуальных и гетерометалльных двойных, тройных аквааминодифосфатов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ . Впервые синтезированы соединения состава:  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot$

$3\text{NH}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ , а также гетерометалльные аквааминодифосфаты  $\text{Co-Ni}$ ,  $\text{Co-Cu}$ ,  $\text{Ni-Cu}$ ,  $\text{Ni-Zn}$ ,  $\text{Ni-Cd}$ ,  $\text{Cu-Zn}$ ,  $\text{Cu-Cd}$ ,  $\text{Ni-Cu-Zn}$ ,  $\text{Ni-Zn-Cd}$ . Состав новых веществ изучен методами химического анализа, бумажной хроматографии, РФА, ИК спектроскопии и термогравиметрического анализа. Присутствие координированных молекул аммиака в составе всех синтезированных соединений было установлено с помощью анализа ИК спектров, а именно по наличию полос поглощения, соответствующих аммиаку – вырожденных ( $\delta_d$ ) колебаний в области  $1600\text{-}1640\text{ см}^{-1}$ , симметричных ( $\delta_s$ ) около  $1240\text{-}1260\text{ см}^{-1}$  и слабых полос в области  $700\text{-}750\text{ см}^{-1}$  ( $\rho_r$ ). Как известно, второй вид колебаний особенно чувствителен к наличию явления координирования аммиака ионами металлов, поэтому частота этого колебания в случае образования аминоккомплексов располагается на  $250\text{-}300\text{ см}^{-1}$  выше, чем в спектре свободного  $\text{NH}_3$ . Наблюдаемое расщепление этой полосы в спектрах всех синтезированных веществ свидетельствует о наличии как минимум двух видов координированного аммиака: молекул, образующих с ионами металлов только донорно-акцепторные, и молекул, дополнительно участвующих в образовании водородной связи с анионом.

На спектрах ЭПР синтезированных кристаллов в зависимости от их состава наблюдаются изотропные или анизотропные сигналы, отвечающие аксиально-искаженному полиэдру координационной сферы, а также сигналы, представляющие собой суперпозицию линий, обусловленных существованием нескольких парамагнитных центров, включающих ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Методом термического анализа установлена последовательность термических превращений и составлены общие схемы термолиза. Процесс термолиза соединений аквааминодифосфатов сопровождается ступенчатым удалением  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и преобразования аниона, в результате чего формируются индивидуальные безводные дифосфаты как конечные продукты.

Методом полнопрофильного анализа Ритвельда установлена структура и кристаллохимические характеристики впервые полученных безводных дифосфатов.

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ В УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА

**Жукова Е.А.<sup>1</sup>, Стрельцов И.А.<sup>2</sup>, Мишаков И.В.<sup>1,2</sup>, Ведягин А.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Новосибирский Государственный Технический Университет,  
630092, Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5,  
e-mail: kamizu@mail.ru

В современном мире с каждым днём возрастает потребность в более качественных материалах. Решением многих функциональных проблем может стать применение углеродных нановолокон (УНВ) проявляющих необычную способность изменять физико-механические свойства материалов. В связи с тем, что практическое применение УНВ становится всё шире, появляется необходимость в больших объёмах углеродного продукта, подготовленного к непосредственному использованию в качестве модифицирующей добавки в композиционные материалы.

На сегодняшний день нефть остаётся самым востребованным полезным ископаемым. Её традиционным спутником являются попутные нефтяные газы (ПНГ), представляющие собой смесь лёгких углеводородов переменного состава. Сжигание ПНГ в факелах приводит к огромным потерям ценного сырья и негативным экологическим последствиям.

Одним из перспективных направлений утилизации ПНГ представляется его каталитическое разложение с получением УНВ и чистого водорода в качестве побочного продукта.

В данной работе был исследован новый способ приготовления катализаторов для утилизации компонентов, составляющих основу ПНГ. Предлагаемый метод основан на ультразвуковой возгонке раствора солей предшественников и осушении получаемого тумана путем пропускания через печь [1]. Полученные таким образом катализаторы были испытаны в реакции разложения углеводородов и сопоставлены с традиционными.

В ходе работы было установлено, что способ приготовления влияет на структуру и размер частиц катализатора, что в свою очередь определяет диаметр углеродных нановолокон и их выход. Также было выявлено, что размер частиц и распределение их по размеру определяется главным образом концентрацией исходного раствора. Получены данные по введению УНВ в бетоны, приведена их сравнительная характеристика.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (проект №МК-3711.2011.3) и Президиума РАН (проект ОХНМ №5.2.2).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Suh W.H., Suslick K.S. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. Vol. 127, № 34. P. 12007-12010.

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО  $\text{CeO}_2$  ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ****Загайнов И.В., Трусова Е.А., Писарев С.А.\***

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991,  
Москва, Ленинский проспект 49, igorscience@gmail.com*

*\*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991,  
Москва, Ленинский проспект, 31*

Наноразмерный оксид церия является одним из самых востребованных материалов для ряда инновационных технологий: получения катализаторов нового поколения, функциональной керамики с широким спектром применения, перспективных источников энергии и др. Одним из наиболее глубоко изученных способов получения наноматериалов является золь-гель метод, в котором сочетаются простота и высокая воспроизводимость. Однако существует проблема получения  $\text{CeO}_2$  с размером кристаллитов менее 100 нм с высокой воспроизводимостью и высоким количественным выходом. В настоящей работе представлен способ получения наноразмерных порошков  $\text{CeO}_2$  с помощью модифицированного золь-гель метода.

В синтезах был использован нитрат церия в качестве источника металла. Текстуру и морфологию прокаленных ( $500^\circ\text{C}$ ) порошков исследовали с помощью РФА, адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  и ПЭМ. Исследована зависимость морфологических параметров порошков  $\text{CeO}_2$  (размер кристаллитов, удельная поверхность) от концентрации исходных растворов, мольного отношения ПАВ/Се и наличия в реакционной смеси комплексообразователя (ацетилацетон). В качестве ПАВ использовали N,N-диметилоктиламин, тетраэтиламмоний гидроксид и моноэтаноламин.

Получены с высокой воспроизводимостью и высоким количественным выходом нанопорошки  $\text{CeO}_2$  с размером кристаллитов 10-25 нм и удельной поверхностью 35-90  $\text{m}^2/\text{г}$ . Установлено, что размер кристаллитов и тип пористости (мезо- или микро-мезо) полученных порошков в большой степени зависят от использованного ПАВ, концентрации исходных растворов, величины мольного отношения ПАВ/Се и наличия ацетилацетона в реакционной смеси. Сравнение подвижности решеточного кислорода полученных порошков проводили путем тестирования их каталитической активности в модельной реакции окисления CO. Температура начала работы полученных порошков  $\text{CeO}_2$  в окислении CO составляла  $90\text{-}100^\circ\text{C}$ , а при температурах  $190\text{-}220^\circ\text{C}$  конверсия CO, как правило, составляла 98-100%.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-08-00917-а, Программы фундаментальных исследований № 21 Президиума РАН, Программы № 7 ОХНМ РАН.

## МОНОСЛОИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ БЕНЗОДИТИАКРАУН-ЭФИРОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

**Зайцев И.С.<sup>а</sup>, Царькова М.С.<sup>а</sup>, Зайцев С.Ю.<sup>а</sup>, Мёбнус Д.<sup>б</sup>,  
Сазонов С.К.<sup>в</sup>, Ведерников А.И.<sup>в</sup>, Громов С.П.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup> ФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной  
медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина»,  
109472, Москва, ул. Академика Скрябина д.23, e-mail: chemil@inbox.ru

<sup>б</sup> Макс-Планк Институт биофизической химии,  
ФРГ, 37077, Гёттинген, Фассберг, д.11

<sup>в</sup> Центр фотохимии РАН, 119421, Москва, ул. Новаторов д. 7а, корп. 1

Получение и исследование монослоев производных краун-эфиров (ПКЭ), содержащих фоточувствительные и ионселективные фрагменты, является быстрорастущей областью современной науки. Такие пленки являются важными как для моделирования молекулярного распознавания и ионного транспорта в биомембранах, так и для создания ионселективных оптонаноматериалов [1-3].

Амфифильные фоточувствительные бензодитиа-15(18)-краун-5(6)-эфиры способны образовывать стабильные нерастворимые монослои на дистиллированной воде и водных растворах, содержащих катионы тяжелых металлов (давления коллапса 33 и 31 мН/м для солей Ag<sup>+</sup> и Hg<sup>2+</sup>). Путем измерения изотерм поверхностного давления и поверхностного потенциала показано, что катионы тяжелых металлов образуют комплексы с ПКЭ в монослое. Эти выводы подтверждены сравнительными измерениями Брустеровского рассеяния и микроскопии на воде и различных водно-солевых субфазах. Кинетика изменений интенсивности спектров при фотоактивации монослоев краун-эфиров на воде и различных водно-солевых субфазах дает дополнительную информацию о взаимодействиях краун-эфира с катионом. Использование специальных полимерных матриц дает возможность обратимых изменений интенсивности спектров для смешанных монослоев краун-эфиров в присутствии катионов тяжелых металлов в водных растворах, что важно для создания сенсорных материалов. Разработанный подход перспективен для создания наноматериалов с заданными свойствами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: Концепции и перспективы для бионанотехнологий. - М.: ЛЕНАНД, 2010. - 208 с.
2. Зайцев С.Ю. Российские нанотехнологии, 2009, т.4, № 7-8, с.6-18.
3. Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. Успехи химии, 2008, т.77, с.39-59.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ и Минобрнауки РФ.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКОСТЕЙ

**Запороцкова Н.П., Запороцкова И.В., Ермакова Т.А.,  
Поликарпов Д. И**

*Волгоградский государственный университет,  
400062, Волгоград, пр. Университетский, 100, e-mail: sefm@volsu.ru*

Высокая удельная поверхность углеродных нанотрубок, в несколько раз превышающая удельную поверхность лучших современных сорбентов, открывает возможность их использования в фильтрах и других аппаратах химических технологий. Нанотрубки могут адсорбировать примеси как на внешней поверхности, так и на внутренней, что позволяет проводить селективную адсорбцию. Эффективность нанотрубок по отношению к органическим молекулам в десятки раз превосходит активность графитовых адсорбентов, являющихся на сегодняшний день самыми распространенными средствами очистки. В связи с этим предлагается использовать углеродные нанотрубки для очистки жидкостей, в том числе спиртосодержащих, от побочных (и/или токсичных) продуктов, к которым могут быть отнесены, в частности, тяжелые спирты и сивушные масла.

В работе выполнены квантово-химические исследования адсорбционно-го взаимодействия углеродных нанотрубок с органическими молекулами тяжелых спиртов с помощью методов MNDO, MNDO/PM3 и DFT и программных пакетов MNDO92, HyperChem, Gamess, и теоретически доказана их активность в отношении ряда тяжелых спиртов (в частности, изопропилового спирта).

Проведена очистка спиртосодержащих жидкостей сверхмалым количеством углеродного наноматериала. Для доказательства реализации факта очистки водно-спиртовых растворов от сивушных масел были использованы методы ИК спектроскопии, титриметрии, газовой и жидкостной хроматографии. Выполненные экспериментальные исследования доказали, что обработка водно-этанольных смесей нанотрубками способствует уменьшению в них содержания тяжелых спиртов (сивушных масел) и других примесных веществ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур. // Успехи физических наук, 2004, **174**, 1191.
2. Запороцкова, И.В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. — Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. —490с.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, Государственный контракт № П328.

## НОВЫЙ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ КРАУН-ЭФИР - ОМС-5 ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ БИОГЕННЫХ АМИНОВ

**Зарудная Е. Н., Зайцев С. Ю., Максимов В. И.**

ФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина», 109472 г. Москва, ул. Акад. Скрябина, 23,  
e-mail: e-n-zarudnaya@mail.ru

Формирование и характеристика монослойных хемоселективных пленок (как потенциальных наноматериалов) представляет одно из современных направлений развития химии, имеющее как фундаментальное, так и практическое значение<sup>1</sup>.

Целью данной работы явилось получение стабильных монослоев на основе нового хемосенсорного соединения - оптический молекулярный сенсор (ОМС-5)<sup>2</sup>; исследование процессов распознавания биогенных диаминов и аналогов в полученных монослоях с целью надежного оптического контроля биологически-активных веществ.

Обнаружено, что только в смеси с липидами или жирными кислотами типа стеариновой (С18) ОМС-5 образует монослой на поверхности различных субфаз, в том числе, 1 мМ растворов биогенных аминов - спермина и спермидина. Стабильность полученных монослоев сохраняется при повторном их сжатии. Разница в значениях поверхностного потенциала и в увеличении площади на молекулу для изотерм поверхностного давления может быть объяснена взаимодействием ОМС-5 (в смешанном монослое) с аминами из водной субфазы. Изучение спектральных особенностей ОМС-5 в смешанных монослоях дает дополнительную ценную информацию о комплексообразовании. Максимум абсорбции (возбуждения) наблюдался при 398 нм и максимум флуоресценции - при 532 нм для смешанных монослоев ОМС-5:С18, перенесенных на кварцевые подложки с дистиллированной воды. Значительные изменения максимума поглощения (возбуждения) - до 386 нм и максимума флуоресценции - до 505 нм отмечались для смешанного монослоя ОМС-5:С18, перенесенного с 1 мМ раствора спермидина.

Наблюдаемые изменения связаны с образованием комплексов разной силы между ОМС-5 и биогенными аминами, что может быть использовано для создания хемосенсорных наноматериалов, способных определять биогенные амины в растворах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Zaitsev S.Yu., Sergeeva T.I., Möbius D., Vedernikov A.I., Kapichnikova M.S., Gromov S.P. and Alfimov M.V., *Mendeleev Commun.*, 2004. - №14. - P. 199.
2. Gromov S. P. and Alfimov M. V., *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, 1997. - P. 641 (*Russ. Chem. Bull.*, 1997. - Vol. 46. - P. 611).

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Завэр Е.А.

*Волгоградский государственный технический университет*

*400131, г. Волгоград, проспект Ленина, 28*

*E-mail: zea@vstu.ru*

Квантово-химические методы расчета широко используются для определения энтальпий образования соединений разных классов.

В данной работе с помощью полуэмпирических квантово-химических методов выполнен расчет энтальпий образования полициклических ароматических углеводородов.

Для выбора метода квантово-химического расчета с помощью программы MOPAC, в которую входят методы PM3, MINDO, AM1 и MNDO, была выполнена полная оптимизация геометрии и рассчитаны энтальпии образования более семидесяти полициклических ароматических углеводородов с известными экспериментальными значениями энтальпий образования.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений показало, что наилучшая корреляция наблюдается при использовании методов AM1 и PM3. Она хорошо описывается уравнениями линейной регрессии, которые позволяют существенно снизить средние абсолютные отклонения между расчетными и экспериментальными значениями (до 10 кДж/моль).

Полученные уравнения линейной регрессии были использованы для прогнозирования энтальпий образования более пятидесяти полициклических ароматических углеводородов.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПО РАЗРАБОТКЕ КИСЛОТНЫХ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭВДИАЛИТА

**Захаров В.И., Скиба Г.С., Соловьёв А.В., Майоров Д.В., Алишкин А.Р.**

*Институт химии (ИХТРЭМС) им. И.В. Тананева КНЦ РАН, Апатиты, Мурманской обл, Академгородок, 26а, Россия, 184209,*

*E-mail: zotov@chemy.kolasc.net.ru*

В связи со значительным дефицитом циркониевого, редкоземельного и ниобий-танталалового сырья в России, несомненный интерес представляет вовлечение в переработку эвдиалита, громадные месторождения которого находятся в Мурманской области. Сосредоточенные в этих месторождениях запасы циркония, редких земель, ниобия и тантала столь велики, что могут обеспечить не только внутренние потребности страны, но и их экспорт.

Эвдиалитовые руды легко обогащаются с получением концентрата (ЭК), содержащего 10-12%  $ZrO_2$ ; 1,8-2,5%  $\Sigma P3Э$ ; 0,5-1%  $\Sigma Nb, Ta$ . По содержанию  $ZrO_2$  эвдиалит значительно уступает традиционному циркониевому сырью – циркону, содержащему 65-66%  $ZrO_2$ . Поэтому он не может конкурировать с последним, в тех областях, где циркон используется непосредственно. Однако при получении чистого оксида циркония и его солей он может быть вполне конкурентоспособным сырьём. Эвдиалит в отличие от циркона, легко вскрывается кислотами, не радиоактивен, стоимость  $ZrO_2$  в нём значительно ниже, чем в цирконе. Попутное извлечение  $\Sigma P3Э$ , обогащённой наиболее дорогими из них, а также Nb и Ta несомненно повысит экономическую эффективность переработки эвдиалита.

В ИХТРЭМС проведены исследования по разработке серно-, азотно- и солянокислотной технологий ЭК. Установлено, что наиболее перспективной является солянокислотная технология. При использовании  $H_2SO_4$  P3Э теряются в виде трудно растворимых двойных солей с нерастворимым кремнезёмным осадком. При азотнокислотной переработке с этим осадком теряются Nb и Ta. Солянокислотное вскрытие позволяет перевести в раствор все эти компоненты и выделить их в виде товарных продуктов.

К преимуществам разработанной солянокислотной технологии относится возможность выделения  $ZrOCl_2 \cdot 2H_2O$  путём безупрочной кристаллизации с последующим возвратом маточного раствора в голову процесса. Многократный оборот этого раствора позволяет значительно увеличить содержание в нём P3Э, Nb и Ta, что упрощает их извлечение. Солянокислотная технология позволяет выделить кремниевую часть сырья в виде товарного продукта – аморфного кремнезёма, близкого по свойствам к «белой саже».

**ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНИЧЕСКИЕ  
РЕШЕНИЯ НА БАЗЕ МАЛОГАБАРИТНЫХ  
ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ ТУРБУЛЕНТНЫХ РЕАКТОРОВ  
ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ БЫСТРЫХ ЖИДКОФАЗНЫХ  
ХИМИЧЕСКИХ И ТЕПЛОМАССОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ**

**Захаров В.П.<sup>а</sup>, Берлин Ал.Ал.<sup>б</sup>, Дебердеев Р.Я.<sup>в</sup>**

*<sup>а</sup>Башкирский Государственный университет,  
450074, г. Уфа, ул. 3. Валиди, 32, zaharovvp@mail.ru*

*<sup>б</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
117977, г. Москва, ул. Косыгина, 4*

*<sup>в</sup>Казанский государственный технологический университет,  
450015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68*

Рассмотрены способы интенсификации химических процессов и воздействия на свойства синтезируемых продуктов за счет целенаправленного изменения гидродинамического режима движения реакционной смеси. Инновационным решением является использование в технологической схеме на соответствующих стадиях протекающего процесса малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов. Ключевой этап совершенствования технологической схемы в этом случае представлен поиском стадий, имеющих потенциал для интенсификации при снижении диффузионных ограничений.

Рассмотрены закономерности интенсификации турбулентного смешения в одно- и двухфазной реакционной смеси. Предложены способы регулирования теплового режима быстрых жидкофазных экзотермических реакций в турбулентных потоках за счет снижения габаритов аппарата до размеров, соизмеримых с размерами «факела» реакции в цилиндрическом аппарате, интенсификации конвективного теплообмена в аппарате диффузор-конфузорной конструкции, распределенного ввода реагентов по длине аппарата в зонной модели реактора, дробления реакционного потока в кожухотрубчатом аппарате. На примере отдельных химических реакций показаны способы интенсификации протекания типовых процессов за счет использования трубчатых турбулентных аппаратов: сульфатирование олефинов серной кислотой («жидкость-жидкость»), нейтрализации (однофазная реакционная смесь), окисление («жидкость-газ»), конденсационный способ получения высокодисперсных суспензий («жидкость-твердое тело»). Приводятся примеры промышленного внедрения малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов в современном химическом производстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-3178.2011.8.

## ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРПАРАФИНА ХП-30

**Захарова Е.К., Зотов Ю.Л., Бутакова Н.А.**

*Волгоградский государственный технический университет, 400131, Волгоград, пр. Ленина, 28, e-mail: ekzakharov@gmail.com*

Хлорпарафины известны как вторичные пластификаторы для полимеров на основе поливинилхлорида (ПВХ), применяющиеся совместно с диоктилфталатом (ДОФ), составляя 20-30% пластифицирующей композиции. Применение хлорпарафинов при переработке ПВХ усиливает самозатухающие свойства готовых изделий, придает им повышенную механическую прочность, морозостойкость, устойчивость к действию углеводородов и воды. Кроме того, хлорпарафины менее токсичны по сравнению с широко применяемым ДОФ (класс опасности хлорпарафинов – 4, класс опасности ДОФ – 2).

В связи с этим наши исследования направлены на увеличение пластифицирующей способности хлорпарафинов на примере хлорпарафина ХП-30, что позволит увеличить их содержание в пластифицирующей композиции, тем самым сократив применение ДОФ, уменьшить токсичность изделий из ПВХ и снизить их стоимость.

Установлено, что можно повысить пластифицирующую способность хлорпарафина ХП-30 введением карбоксильной группы путем окисления воздухом, затем переведя полученные кислоты в сложные эфиры методом азеотропной этерификации в среде исходного хлорпарафина. В качестве катализатора окисления использовались соединения марганца и кобальта, причем кобальтсодержащий катализатор является более эффективным, поскольку в его присутствии можно получить в 3 раза больше кислот.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2312098 РФ, МПК С 07 С 53/19, С 07 С 51/215, С 07 С 51/225. Зотов Ю. Л. Способ получения высших жирных хлорированных кислот. Заявл. 20.09.06;опубл. 10.12.07.
2. Пат. № 2323234 РФ, МПК С 08 L 27/00, С 08 К 13/02. Зотов Ю. Л. Полимерная композиция для изделий. Заявл. 09.01.07; опубл. 27.04.08.
3. Зотов Ю.Л. Многофункциональные композиции «Синстад» для полимеров. XXIII. Пластифицирующее действие эфиров высших жирных хлорированных кислот в композициях на основе ПВХ. Ю. Л. Зотов, Н. А. Бутакова, Ю. В. Попов, К. Ф. Красильникова, А. В. Гора, Н. Н. Таирова // Пластические массы. – ЗАО НП «Пластические массы», 2010. – №6. – С. 33.

## БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ $\text{MoO}_3$ – НАНОСТЕРЖНЕЙ

Захарова Г.С.,<sup>a</sup> Подвальная Н.В.,<sup>a</sup> Zhu Q.,<sup>b</sup> Chen W.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, Первомайская, 91, e-mail: volkov@ihim.uran.ru

<sup>b</sup>Institute of Materials Science and Engineering,  
Wuhan University of Technology, Wuhan, China

Разработан ионоselectивный электрод на основе  $\text{MoO}_3$ -наностержней (рис.1). Представлены сравнительные характеристики электродноактивных материалов, приготовленных из  $\text{MoO}_3$ -наностержней и порошка коммерческого триоксида молибдена марки «ос.ч.».

Электрод на основе  $\text{MoO}_3$ -наностержней обладает водородной функцией в интервале  $1 \leq \text{pH} \leq 5$  с угловым коэффициентом  $54 \pm 2$  мВ/рН. В растворах МСI (M = Li, Na, K, Rb, Cs) электрод реагируют на изменение концентрации ионов щелочных металлов в интервале  $1 \leq \text{pC}_M^+ \leq 5$  с угловым коэффициентом равным 45, 47 и 52, 55 и  $56 \pm 2$  мВ/р $\text{C}_M^+$  соответственно (рис.2). Электрод с мембраной из порошка коммерческого  $\text{MoO}_3$  чувствителен к изменению концентрации ионов водорода в интервале  $1 \leq \text{pH} \leq 5$  с угловым коэффициентом  $40 \pm 2$  мВ/рН. В интервале  $1 \leq \text{pC}_M^+ \leq 4$  электрод проявляет катионную функцию в растворах МСI (M = Li, Na, Cs) с угловым коэффициентом равным 42, 45 и  $51 \pm 2$  мВ/р $\text{C}_M^+$  соответственно. Определены коэффициенты селективности электродов к ионам  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

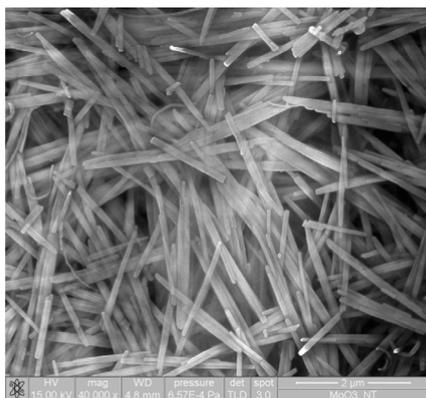


Рис. 1. СЭМ-изображение  $\text{MoO}_3$ -наностержней

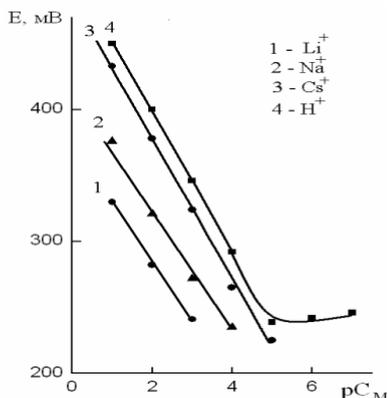


Рис. 2. Зависимости потенциалов электродов на основе  $\text{MoO}_3$ -наностержней от концентрации  $\text{pC}_M^+$  при  $\text{pH} = 6.5$

Работа при финансовой поддержке РФФИ, проект 10-03-91156-ГФЕН и РАН, проект 42/09-П-3-1012.

## НАНООБЪЕКТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА, МЕЖДУ СТАЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

**Зверев Г.А.,<sup>а</sup> Курявый В. Г.,<sup>а</sup> Игнатьева Л. Н.,<sup>а</sup> Устинов А.Ю.,<sup>а</sup>  
Полищук С.А.,<sup>а</sup> Бузник В.М.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, 690022, Владивосток,  
пр. 100-летия Владивостока, 159, E-mail: bronatin@mail.ru*

<sup>б</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
119991, Москва, Ленинский пр-т., 49*

В работе представлены результаты исследования материалов, полученных при деструкции политетрафторэтилена марки Ф-4 в плазме высоковольтного импульсного разряда. Деструкция проводилась на воздухе или в аргоновой атмосфере, с использованием стальных электродов. Метод проведения эксперимента был разработан в ИХ ДВО РАН Курявым В.Г.<sup>1</sup> В ходе исследования была изучена морфология, состав, молекулярное строение, фазовый состав полученных образцов. По данным ЭСМ образец, полученный на воздухе, состоит из ограниченных кристаллитов размерами 20-500 нм, состоящих из наночастиц размерами 1-5 нм, цепочечных структур, составленных из блоков шириной 50-100 нм, агломератов из частиц размерами менее 2 нм, покрывающих плотным слоем многие кристаллиты. Порошок, полученный в аргоне, обладает более простым строением, чем порошок, полученный на воздухе. Он составлен из цепочечных структур.

При проведении эксперимента на воздухе происходит совместное разрушение материала электродов и ПТФЭ. По данным РФА, ИК, РЭС и ЭДС образец, полученный на воздухе, содержит  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{FeF}_2$ , оксифториды железа, фториды хрома и никеля, формы ПТФЭ, углерод фторированный и окисленный, алифатический углерод (сажу). Нанокристаллиты состоят из соединений элементов С, F, O (фрагментов молекул ПТФЭ, фторированного углерода, сажи) и вкрапленный, фторидов железа (1-5 нм). При проведении эксперимента в аргоне происходит деструкция ПТФЭ, материал электродов не разрушается. Цепочечные структуры, из которых полностью состоит образец, полученный в аргоне и которые присутствуют в образце, полученном на воздухе, имеют одинаковый элементный состав и вид, получают аналогичным образом - при разрушении ПТФЭ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Курявый В.Г., Бузник В.М. Способ получения нанодисперсного фторорганического материала. Патент, заявка №2007129178, приор. 30.07.2007. Решение о выдаче патента от 15 мая 2008 г.

Работа при финансовой поддержке гранта ДВО РАН, проект 10-III-B-04-056.

## НОВЫЕ БИКОМПОНЕНТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СПЛАВНОГО ТИПА ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ БЕНЗИНОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

**Зеленкина О.И.<sup>а</sup>, Гаврилов М.С.<sup>а</sup>, Ведягин А.А.<sup>а</sup>,  
Мишаков И.В.<sup>а</sup>, Шубин Ю.В.<sup>б</sup>, Рыбинская А.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, e-mail: helga@catalysis.ru

<sup>б</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3

В последнее время доля автомобильного транспорта как основного источника загрязнений неуклонно растет. Воздух отравляется токсичными примесями ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ ), содержащимися в выхлопных газах.

Во многих странах с целью уменьшения количества выхлопов и снижения их токсичности используют метод нейтрализации отработавших газов в системе выпуска. Известно, что автомобильные нейтрализаторы в ходе работы двигателя подвержены воздействию высоких температур, в результате которых катализаторы, входящие в их состав, теряют свою активность. При температуре  $900^\circ\text{C}$  и выше происходит уменьшение поверхности оксида алюминия и спекание активных компонентов, что, в свою очередь, приводит к потере эффективной каталитической поверхности. Агломерация дисперсных частиц активного компонента наиболее характерна для палладия. Основной причиной дезактивации родия является его переход из металлического состояния  $\text{Rh}^0$  в  $\text{Rh}^{3+}$  с последующей диффузией в объем носителя.<sup>1</sup>

Данная работа посвящена синтезу и исследованию бикомпонентных катализаторов сплавного типа на основе металлов платиновой группы. Из литературы известно, что биметаллические катализаторы типа Pd-Rh или Pt-Rh характеризуются более высокой стабильностью и каталитической активностью при высоких температурах.<sup>2</sup>

В ходе работы были синтезированы биметаллические Pd-Rh системы сплавного типа. Установлено, что формирование твердого раствора позволяет повысить термическую и химическую устойчивость системы в окислительно-восстановительных условиях. Полученные результаты позволили определить взаимосвязь условий синтеза и каталитической активности образцов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A., Aleshina G.I., Volodin A.M., Noskov A.S. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **90**, 141.

2. Butt J.B., Petersen E.E. *Activation, deactivation and poisoning of catalysts*. - New York: Academic Press, Inc., 1988. - 368 p.

## ОЧИСТКА ЩЕЛОЧНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

**Земнухова Л.А.<sup>а, б</sup>, Арефьева О.Д.<sup>б</sup>, Ковшун А.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт химии Дальневосточного отделения РАН,  
проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022 (Россия)  
e-mail: laz@ich.dvo.ru

<sup>б</sup>Дальневосточный федеральный университет,  
ул. Суханова, 8, Владивосток 690950 (Россия)

В процессах получения целлюлозы и бумаги из древесного сырья вода играет важную роль, большая часть которой после ее использования возвращается в водные объекты в виде сточных вод. Известные методы очистки сточных вод для последующего использования в оборотных схемах водоснабжения включают стадии фильтрования, реагентную обработку, осветление. В последнее время широкое распространение получили физико-химические методы. Выбор способа очистки сточных вод зависит, в основном, от способа переработки и химического состава сырья.

Источником целлюлозы может быть и недревесное сырье, в частности, отходы сельскохозяйственных культур однолетних растений. Основным достоинством такого сырья является его ежегодная воспроизводимость, а также невысокая стоимость и практически постоянный химический состав для одного вида растения. Исследование состава кислого гидролизата, образующегося в процессе получения аморфного кремнезема высокой чистоты из рисовой шелухи, для разработки оборотной схемы водоснабжения проведено ранее<sup>1</sup>. Предложен также способ получения белой целлюлозы бесхлорным методом из рисовой шелухи и соломы с предварительной обработкой сырья раствором гидроксида натрия и последующей промывкой водой до нейтральной реакции<sup>2</sup>, но остается неразработанной схема очистки сточных вод, состав которых для однолетних растений в литературе мало изучен.

Настоящая работа посвящена исследованию основных гидрохимических показателей щелочного гидролизата, промывных и сточных вод, образующихся в процессе получения целлюлозы из рисовой шелухи, а также установлению возможности очистки гидролизата методами коагуляции и нейтрализации с выделением кремниевой кислоты.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Земнухова Л.А., Арефьева О.Д., Федорищева Г.А., Ковшун А.А. *Экология и промышленность России*, **2**, 2011, 49.
2. Вураско А.В., Мозырева Е.А., Галимова А.Р., Дрикер Б.Н., Земнухова Л.А., Вураско В.А. *Патент 2312946 РФ*, 2006.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК РИСА В МЕДИЦИНЕ

**Земнухова Л.А., Морозов А.В., Морозова Т.В., Колесников А.Б., Федорищева Г.А.**

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской Академии Наук,  
690022, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159,  
e-mail: laz@ich.dvo.ru*

При очистке зерна риса на крупозаводах образуются многотоннажные отходы в виде плодовых оболочек (шелухи, лузги), представляющие собой качественное сырье для получения полифункциональных материалов с широким спектром применения, которые могут быть использованы и в медицине: аморфный кремнезем, водорастворимые силикаты, производные фитиновой кислоты, полисахариды, ксилит, липиды, углеродсодержащие продукты, моногалактозилдиацилглицерины, целлюлоза и другие. Способы их выделения из такого сырья запатентованы нами в России, а некоторые свойства описаны в научной литературе. Наибольший выход по массе из рисовой шелухи составляет аморфный кремнезем, свойства которого, например, пористость, можно изменять условиями его извлечения из сырья.<sup>1</sup> Следует отметить, что в литературе имеется много сообщений о применении кремнийсодержащих препаратов с широким спектром терапевтического действия в медицинской практике.<sup>2</sup> Все они содержат аморфный кремнезем, извлекаемый из минерального сырья, по характеристикам соответствующий реактиву  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 4214-78), в молекулах которого имеются связи Si-OH. Сведений о биологическом действии аморфного кремнезема биогенного происхождения, имеющего некоторые отличия в формировании структуры (связи Si-OH отсутствуют), в литературе практически нет. Ранее нами проведено исследование способности концентрировать цефалоспориновые антибиотики группой кремнийсодержащих сорбентов: вермикулит; цеолит; концентрирующие патроны Диапак С<sub>8</sub> и сорбенты на основе рисовой шелухи.<sup>3</sup>

В настоящей работе приводятся результаты исследования нового энтеросорбента «ЭМСИО», разработанного на основе аморфного кремнезема из рисовой шелухи с размером пор 8,5 нм.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Климова Т.П., Холомейдик А.Н. *Журнал прикладной химии*, 2010, 83, 203.
2. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. / Под ред. Чуйко А.А. Киев: Наукова думка, 2003. - 416 с.
3. Соколова Л.И., Чучалина И.В., Земнухова Л.А. *Материалы II Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием*. Краснодар, 2007. С 238.

## УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ХИТОЗАНОМ, В ПРОЦЕССАХ СОРБЦИИ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА И ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Земскова Л.А.,<sup>а</sup> Войт А.В.,<sup>а</sup> Кайдалова Т.А.,<sup>а</sup> Баринов Н.Н.,<sup>б</sup>  
Сергиенко В.И.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Учреждение Российской академии наук Институт химии  
Дальневосточного отделения РАН, 690022, Владивосток, пр. 100-летия  
Владивостока, 159, e-mail: zemskova@ich.dvo.ru*

<sup>б</sup>*Учреждение Российской академии наук Дальневосточный  
геологический институт ДВО РАН*

Из широкого ассортимента сорбентов из углеродных материалов углеродные волокна (УВ) являются наиболее совершенными благодаря высокоразвитой поверхности и особой пористой структуре, малому диаметру элементарных волокон и их электропроводности. Это дает возможность использовать их в качестве сорбентов и электродов в процессах извлечения металлов и создания на их основе новых технологий. В связи с возрастающими требованиями к новым и экономичным процессам для извлечения металлов, а также к созданию новых материалов для этих целей использование биополимера хитозана в качестве модификатора УВ придает композитам определенные преимущества.

Для создания композитов хитозан, обладающий рН зависимой растворимостью, был нанесен на поверхность УВ в различных формах (нерастворимой и протонированной сорбированной). Полученные материалы были испытаны в процессах сорбционного и электросорбционного извлечения хлорокомплексов золота в сравнении с исходным волокном. Показано, что нанесение хитозана на поверхность УВ так же, как поляризация волокна, увеличивает время извлечения золота. Кроме того, исследована возможность извлечения золота в процессе одновременного катодного осаждения золота и хитозана на электрод из УВ. Материалы, полученные в результате сорбции золота на поверхность волокна, в том числе в присутствии хитозана, исследованы методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Обсуждается восстановительная роль углеродной подложки и хитозана в процессе осаждения золота. Данные РФА и СЭМ являются дополняющими друг друга при определении состояния золотосодержащих частиц на поверхности исследуемых композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума ДВО РАН (проекты 09-И-П18-06 и 09-Ш-П18-10).

## ПОЛИМОРФИЗМ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕЦЕПТОРОВ: ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

**Зиганшин М.А., Горбачук В.В.**

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет,  
420008 Казань, Кремлевская 18, Россия.*

*E-mail: Marat.Ziganshin@ksu.ru*

Полиморфизм твердых рецепторов, приводящий к образованию и коллапсу метастабильной пористой структуры, может существенно влиять на их связывающую способность по отношению к парообразным веществам и газам [1-3]. Вещества, способных к полиморфизму и/или псевдополиморфизму, могут быть использованы как новые сорбционные материалы с повышенной и регулируемой селективностью, сорбционной емкостью и термостабильностью для решения задач энергетики, экологии и медицины.

В настоящей работе были определены параметры полиморфных и псевдополиморфных переходов в фазе супрамолекулярных рецепторов совмещенным методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии с масс-спектрометрическим анализом уходящих паров и газов (ТГ/ДСК/МС). Сорбционные свойства супрамолекулярных рецепторов, находящихся в различных модификациях, по отношению к парообразным органическим соединениям были охарактеризованы статическим методом парофазного газохроматографического анализа, а также с помощью пьезоэлектрических сенсоров типа кварцевых микровесов.

В результате проведенного исследования был разработан новый подход к молекулярному распознаванию паров ряда органических гостей, основанный на использовании полиморфизма и псевдополиморфизма супрамолекулярных рецепторов [4].

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Yakimov, M. A. Ziganshin, A. T. Gubaidullin and V. V. Gorbachuk, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, **6**, 982.
2. L. S. Yakimova, M. A. Ziganshin, V. A. Sidorov, V. V. Kovalev, E. A. Shokova, V. A. Tafeenko and V. V. Gorbachuk, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 15569.
3. P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno and J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15060.
4. G. D. Safina, L. R. Validova, M. A. Ziganshin, I. I. Stoikov, I. S. Antipin and V. V. Gorbachuk, *Sens. Actuators, B: Chem.*, 2010, **148**, 264.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №11-03-01215 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Госконтракт №П2345).

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

**Зимин Ю.С., Гуськова Н.С., Валиева О.И.**

*ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет»,  
450074, Россия, г. Уфа, ул. 3. Валиди, 32  
e-mail: ZiminYuS@mail.ru*

Природные полисахариды пектины находят широкое применение в различных отраслях промышленности, чему способствуют их большая распространённость в природной растительности, низкая токсичность и биологическая активность. Достаточно перспективной областью применения пектинов представляется использование их модифицированных олигомеров в качестве матрицы при изготовлении лекарственных препаратов пролонгированного действия.

Настоящая работа посвящена изучению окислительной деструкции яблочного пектина (П) в реакционных системах «П + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O» и «П + O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O» с целью получения его модифицированных олигомеров. Окислительные и деструктивные превращения полисахарида подтверждаются данными по изменению концентрации карбоксильных групп и изменению вязкостей водных растворов пектина. Для обеих реакционных систем было изучено влияние начальных условий (времени окисления, температуры и концентрации окислителей) на процесс окислительной функционализации и деструкции исходного полисахарида. Показано, что температурная зависимость начальной скорости накопления карбоксильных групп (V<sub>COOH</sub>) в интервале 60–90°C описывается следующими уравнениями ( $\Theta = 2.303 RT$  кДж/моль):

$$\lg V_{\text{COOH}} = (1.6 \pm 0.5) - (38 \pm 4)/\Theta \text{ (система «П + H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O»);}$$

$$\lg V_{\text{COOH}} = (3 \pm 1) - (44 \pm 8)/\Theta \text{ (система «П + O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O»).$$

Таким образом, окисление яблочного пектина под действием озона и пероксида водорода сопровождается окислительной деструкцией его макромолекул. В процессе деструктивных превращений полисахарида образуются низкомолекулярные полимерные продукты, содержащие дополнительные карбоксильные группы. Варьирование условий проведения процесса позволяет регулировать степень деструкции яблочного пектина и степень функционализации образующихся полимерных продуктов, что чрезвычайно важно при создании новых лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» Минобрнауки РФ, рег. номер 1.103.11.

## СИНТЕЗ ИЗОПАРАФИНОВ – ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ МОНОМЕРОВ И ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИЕЙ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Зинуров Р.Р., Зинуров Д.Р., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г.**

*Казанский Государственный Технологический Университет,  
ул. Карла Маркса, д. 68, e-mail: rodopi@bk.ru*

Углеводороды изостроения – основа современной нефтехимии. Они являются необходимым сырьем в производстве алкилата, МТБЭ, синтетического каучука (изобутан – изобутилен – бутилкаучук; изопентан – изопрен – СКИ). Каталитические системы на основе  $AlCl_3$  позволяют проводить процесс изомеризации в термодинамически выгодных условиях, поскольку дают возможность осуществить изомеризацию при низких температурах, что приводит к увеличению равновесного выхода изо-парафинов.

Мы пытались установить возможность применения хлорида алюминия в процессе изомеризации парафиновых углеводородов. В качестве исходного сырья был взят *n*-пентан, но имелось ввиду, что реально это будет широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), которая содержит углеводороды состава  $C_4$ – $C_7$  и выше. А для разделения продуктов изостроения на индивидуальные изопарафины с успехом можно использовать существующие установки ЦГФУ.

Понижение температуры реакции, благоприятствующее увеличению содержания изоалканов в равновесной смеси и снижению доли побочных процессов, одновременно влечет за собой и резкое снижение активности известных гомогенных катализаторов на основе  $AlCl_3$ . В качестве катализатора процесса скелетной изомеризации нами использована ионная жидкость триметиламин гидрохлорид – хлорид алюминия. Показано, что в присутствии данной каталитической системы при температуре 20°C эффективно протекает процесс изомеризации *n*-парафинов: конверсия достигает 60–70% при селективности образования изопарафинов до 95%.

Ионные жидкости, хотя и теряют частично активность, могут быть возвращены в циклический процесс. Эта особенность обуславливает перспективность использования ионной жидкости в качестве каталитических сред в процессе скелетной изомеризации парафиновых углеводородов.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г., ГК № 14.740.11.0383.

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ПРИСАДКА К МАСЛАМ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Золотов В.А.<sup>а</sup>, Паренаго О.П.<sup>б</sup>, Бартко Р.В.<sup>а</sup>, Кузьмина Г.Н.<sup>б</sup>,  
Золотов А.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», 121417, г Москва, ул. Молодогвардейская, 10; <sup>б</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 29  
e-mail vaz59@list.ru

Современные моторные масла включают антиокислительные и противоизносные присадки дитиофосфатного типа. Содержащиеся в их составе атомы фосфора, серы и уровень сульфатной золы оказывают негативное влияние на эффективность действия систем очистки выхлопных газов (катализаторы дожигания, системы рециркуляции выхлопных газов и сажевые фильтры) в двигателях внутреннего сгорания. Отрицательное влияние данных присадок на эффективную работу катализаторов дожигания выхлопных газов связано с их дезактивацией образующимися на поверхности катализатора продуктами разложения дитиофосфатов цинка в виде стекловидной массы [1]. С повышением содержания сульфатной золы увеличивается количество отложений в системе рециркуляции выхлопных газов, а так же более интенсивно забиваются поры сажевых фильтров, и теряется эффективность их действия. Наличие серы в масле способствует процессам интенсификации его окисления.

Проведённые исследования [2-4] показали, что данная проблема может быть решена путём подбора антиокислительных и противоизносных присадок с пониженным содержанием фосфора (до 0,055-0,07% мас.), серы и сульфатной золы. Решение проблемы состояло в синтезе двух производных, проявляющих синергизм действия:

$RNH_2HPS_2(OR)_2$  Аммонийная соль диалкилдитиофосфорной кислоты

$[R_2NCS_2]_2$  Диалкилтиурамдисульфид

### ЛИТЕРАТУРА

1. Чертков, Я.Б. Нефтепереработка и нефтехимия [Текст] // Я.Б. Чертков, А.Б. Виппер. – Киев: Наукова Думка, 1993, вып. 45. – С. 19–25.
2. Colyer, C.C. Future gasoline and diesel engine oil [text]// C.C. Colyer, F.V. Zalar, M-E. Desing SAE Tech. Pap. Ser., 1986, № 865166. – 6 p.
3. Золотов, В.А. Экологические аспекты применения моторных масел [Текст]// В.А. Золотов, В.Л. Лаши. Химия и технология топлив и масел, 1990, №7. – С. 2–3.
4. Wallfarher, V. Synthetic Lubricaton [text] // V. Wallfarher. – 1995, v. 11, №4, Jan. – P. 267–277.

## ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРПАРАФИНА ХП-30 КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ СТЕАРАТА КОБАЛЬТА

**Зотов Ю.Л., Бутакова Н.А, Захарова Е.К.**

*Волгоградский государственный технический университет,  
400131, Волгоград, пр. Ленина, 28, e-mail: ylzotov@mail.ru*

Хлорпарафины широко применяются как вторичные пластификаторы для переработки поливинилхлорида (ПВХ), полученные изделия обладают повышенной механической прочностью, морозостойкостью, устойчивостью к действию углеводов и воды. Однако применение хлорпарафинов ограничено их недостаточной совместимостью с полимерами, потому они применяются совместно с диоктилфталатом (ДОФ), составляя 20-30% пластифицирующей композиции.

Разработан технологичный способ модификации хлорпарафинов<sup>1,2</sup> окислением хлорпарафинов воздухом. Это позволяет ввести в молекулы хлорпарафинов карбоксильную группу, последующая азеотропная этерификация продуктов окисления в среде исходного хлорпарафина позволяет получить эффективные пластифицирующие добавки<sup>3</sup>.

Полученные добавки обладают повышенной пластифицирующей способностью и увеличивают их содержание в пластифицирующей композиции. Это позволяет сократить использование ДОФ в ПВХ композициях, что имеет значительный экономический эффект и уменьшает токсичность пластифицированных изделий из ПВХ.

В качестве катализатора окисления исследованы соединения марганца и кобальта, причем кобальтсодержащий катализатор является более эффективным<sup>2</sup>. В качестве базового объекта исследования выбран хлорпарафин ХП-30 благодаря его уникальным реологическим свойствам. Определены оптимальные параметры для процесса окисления хлорпарафина ХП-30: температура 105<sup>0</sup>С, концентрация стеарата кобальта 8,5%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2227795 РФ, МПК С 07 С 53/19, С 07 С 51/215, С 07 С 51/225. Зотов Ю. Л. Способ получения высших жирных хлорированных кислот. Заявл. 04.11.02;опубл. 27.04.04.
2. Пат. 2312098 РФ, МПК С 07 С 53/19, С 07 С 51/215, С 07 С 51/225. Зотов Ю. Л. Способ получения высших жирных хлорированных кислот. Заявл. 20.09.06;опубл. 10.12.07.
3. Пат. № 2323234 РФ, МПК С 08 L 27/00, С 08 К 13/02. Зотов Ю. Л. Полимерная композиция для изделий. Заявл. 09.01.07; опубл. 27.04.08.

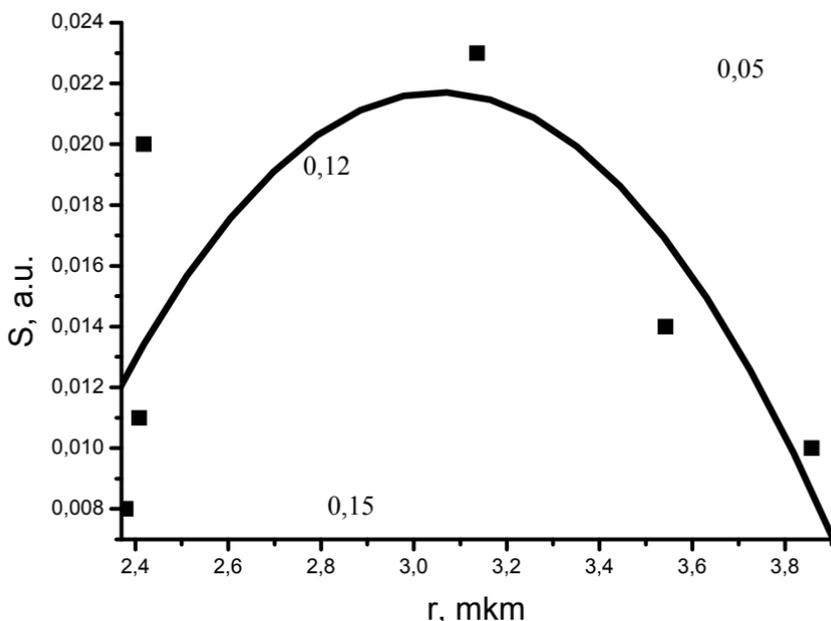
## НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ: РЕНТГЕНОКОНТРАСТНЫЕ ВЕЩЕСТВА $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{TaO}_4$

**Зуев М.Г.,<sup>а</sup> Ларионов Л.П.,<sup>б</sup> Стрекалов И.М.,<sup>б</sup> Гайнельянова Л.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург,  
ул. Первомайская, 91, e-mail: zuev@ihim.uran.ru

<sup>б</sup>ГОУ ВПО «Уральская государственная медицинская академия Министерства  
здравоохранения и социального развития Российской Федерации»,  
620109, г. Екатеринбург, ул. Ключевская, 17

Синтезированы новые рентгеноконтрастные вещества (РКВ) для медицины: твердые растворы  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{TaO}_4$  ( $x = 0 - 0.18$ ). На рисунке показана зависимость плотности почернения ( $S$ ) рентгеновской пленки с изображениями флаконов, содержащих 10%-ю концентрацию гелевой формы РКВ, от размера зерна  $r$  образцов. Условия облучения:  $U = 40$  кВ,  $I = 40$  мА,  $t = 0,12$  сек. Хорошо видно: контрастность РКВ зависит от их химического и гранулометрического состава.



Работа выполнена при финансовой поддержке фундаментальных исследований, выполняемых в ИХТТ УрО РАН в 2009 – 2011 гг.: «Развитие основ медицинской химии твердого тела для дизайна новых лекарственных средств (рентгеноконтрастные вещества)» и «Моделирование свойств активных центров, направленный синтез и экспериментальное исследование новых материалов для рентгенодиагностики».

## ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ХЛОРИДА МАГНИЯ ИЗ СЕРПЕНТИНИЗИРОВАННЫХ УЛЬТРАМАФИТОВ

**Зулумян Н.О., Терзян А.М., Исаакян А.Р., Бегларян А.А.**

*Институт общей и неорганической химии НАН РА, Армения, г. Ереван, 0051,  
ул. Аргутяна 2-ой пер., д. 10, Isahakyananna@yahoo.com*

После обработки серпентинизированных ультрамафитов с помощью нового подхода к термокислотной обработке за короткий промежуток времени (5–10 мин.) удастся перевести в раствор до 95% MgO в виде  $MgCl_2$ , соли железа, а также до 70%  $SiO_2$  в виде растворимых кремниевых кислот, в результате поликонденсации которых синтезируется силикагель с высокой удельной поверхностью от 550 до  $750 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и с объемом пор от 0.35 до  $0.45 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  [1, 2]. По данному подходу удастся также выделить высокодисперсный кремнезем. Необходимо отметить, что, если серпентинизированные ультрамафиты содержат соединения Cr, Co, Ni и других металлов, то все эти соединения после обработки породы остаются в остатке и в дальнейшем могут быть использованы в качестве концентратов соединений этих металлов.

Дальнейшие исследования в этом направлении позволили усовершенствовать вышеупомянутый процесс и создать экологически безвредный, рентабельный способ комплексной обработки серпентинитов, обеспечивающий, в конечном итоге, на основе простой кислотной обработки без привлечения дополнительных реагентов получение чистого раствора хлорида магния.

В таблице приведены данные химического анализа, проведенного в лаборатории Stork Herron Testing (США), на содержание примесей в хлориде магния, полученном по новому подходу из различных образцов серпентинитов парагвайских месторождений.

*Таблица. Результаты химического анализа  $MgCl_2$*

Элемент	ASTM стандарт (max)	Образец №1	Образец № 2	Образец №3
Fe	0.0044	<0.005	<0.005	<0.005
Cu	0.0084	<0.005	<0.005	<0.005
Si	0.0844	0.01	0.08	0.02
Ni	0.0014	0.01	0.01	0.01

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Оганесян З.Г. *ЖПХ*, 2007, **80**, 1045.
2. Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Овсепян Т.А., Казанчян А.М., Терзян А.М. *Патент 2407704 РФ*, 2010.

## СПОСОБЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА ПРЕПАРАТОВ GZ-048, GZ-051, АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА И КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

**Зурабишвили Д.С., Ломидзе М.О., Гоголашвили И.Н., Трапаидзе М.В., Самсония Ш.А.**

*Институт Органической химии факультета точных и естественных наук  
Тбилисского государственного университета имени Ив. Джавахишвили, 0179,  
Тбилиси, проспект И. Чавчавадзе 3, e-mail: dato.zurabishvili@tsu.ge*

Разработан способ синтеза препаратов из группы салициланлидов - GZ-048 и GZ-051, позволяющий получать целевой продукт с высоким выходом и высокой чистотой. Способ позволяет проводить процесс высокой степени регенерации органических растворителей.<sup>1</sup>

Синтезирован ряд производных адамантана: амины, анилиды, бензимидазолы, бензоксазолы. Изучены совместимость, токсичность и биоактивность некоторых соединений с известными препаратами. Показано перспективность адамантанов для создания новых малотоксичных, высокоэффективных препаратов широкого фармакологического действия - антгельминтиков, антимикробных, противовирусных и др. средств.<sup>2</sup>

Обсуждаются методы синтеза, результаты биоскрининга, перспективы использования синтезированных веществ в технологии лекарственных препаратов и гетероцепных полимеров.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зурабишвили Д.С., Гоголашвили И.Н., Ростомашвили П.А., Картвелишвили М.С., Садатерашвили Ю.Ф., Читаишвили Б.Г., Годердзишвили Г.И. Известия аграрной науки, 2006, 4, 3, 77.

2. Литвинов В.П., ХГС, 2002, 1, 2.

**Благодарность:** Данный проект осуществлен при финансовой поддержке Национального научного фонда Грузии (*Грант № GNSF/STO8/4□413*). Выражаем благодарность службе академического обмена Германии (DAAD) за поддержку сотрудничества и программы обмена между Тбилисским государственным университетом им. Ив. Джавахишвили и университетом Саарланда (Германия).

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОЕДИНЕНИЙ ГРУППЫ КТР

**Иваненко В.И., Аксенова С.В., Локшин Э.П.**

*Учреждение Российской Академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН; 2ба, Академгородок, г. Апатиты, Мурманская область, 184209 Российская Федерация; aksenova@chemy.kolasc.net.ru*

Получение высококачественных электротехнических керамик на основе двойных ортофосфатов титанила и щелочных металлов, представляющих группу  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР), требует использования монофазных кристаллических порошков заданного состава с высокой степенью дисперсности частиц и гомогенизации всех компонентов. Отклонение от этих требований ухудшает качество изделий, делает трудно воспроизводимыми их функциональные свойства. Такие порошки могут быть получены золь-гель способом. Для плавного и целенаправленного изменения в широких пределах функциональных свойств эти материалы используют в виде твердых растворов.

В настоящей работе изучен процесс замещения ионов водорода в гидратированном гидрофосфате титанила на катионы щелочных металлов  $\text{M}^+$  согласно схеме  $\text{TiOHPO}_4 \cdot \text{aq} + \text{M}^+ \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{MTiOPO}_4 \cdot \text{aq}$ . Определены термодинамические характеристики процесса. Показано, что высоко гидратированный гидрофосфат титанила может быть использован в качестве прекурсора при синтезе порошков соединений группы КТР. Изучено влияние кристаллохимических характеристик катионов щелочного металла на фазовый состав синтезируемых порошков и определены условия синтеза монофазных порошков твердых растворов на основе соединений группы КТР заданного состава  $\text{M}^{(1)}_x\text{M}^{(2)}_{1-x}\text{TiOPO}_4$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). Создание в растворе значительных концентраций ионов щелочных металлов обеспечивает количественное замещение ионов водорода на катионы щелочного металла в  $\text{TiOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с получением твердой фазы требуемого состава. Термическая обработка гидратированного фосфата титанила и щелочных металлов при температуре 300-600°C позволяет удалить из получаемых продуктов воду и обеспечить образование монофазных кристаллических наноразмерных порошков узких гранулометрических классов заданного состава. Промывка синтезированных порошков водой после термической обработки позволяет удалить возможные включения электролита из кристаллической фазы конечных продуктов без изменения их состава.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента России (НШ 27722.2010.3).

## СОРБЦИЯ КАТИОНОВ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ТИТАНОФОСФАТНЫМИ ИОНИТАМИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Локшин Э.П.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН; 26а, Академгородок, г. Апатиты, Мурманская обл.,  
184209 Россия; e-mail: korneikov@chemy.kolasc.net.ru*

Для извлечения микроколичеств катионов токсичных металлов из сложных по химическому составу жидких технологических отходов предприятий атомной энергетики ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ) и цветной металлургии (Co, Ni, Cu), перспективны методы сорбции. Среди неорганических сорбентов представляют интерес гидрофосфаты титана(IV). Их функциональные свойства зависят от состава и могут быть улучшены.

С целью повышения эффективности сорбционной очистки жидких отходов от токсичных металлов в настоящей работе изучены ионообменные свойства титанофосфатных сорбентов  $\text{TiO}_{(2-x-y)}(\text{OH})_{2y}(\text{HPO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.3-1.0$ ,  $y = 0-0.5$ ,  $n = 1.3-6.3$ ) от состава: содержания ионогенных гидрофосфатных групп, степени гидратации и модифицирования катионами переходных металлов, отличных по электроотрицательности от титана(IV). Изучено влияние природы сорбируемого катиона металла на величину статической обменной емкости и константы гетерогенного замещения протонов катионами металлов по схеме  $\text{RH} + 1/z\text{M}^{z+} \leftrightarrow \text{H}^+ + 1/z\text{MR}_z$ , где R – гидратированная титанофосфатная матрица сорбента. Средство сорбентов к катионам металлов I и II групп Периодической системы не зависит от фона электролита и определяется величиной гидратной оболочки сорбата, увеличиваясь от  $\text{Li}^+$  к  $\text{Cs}^+$  и от  $\text{Mg}^{2+}$  к  $\text{Ba}^{2+}$  соответственно. Селективность сорбентов к катионам 3d-металлов в хлоридных средах возрастает в ряду  $\text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ , а в сульфатных и нитратных –  $\text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ . Модифицированные титанофосфатные сорбенты по сравнению с немодифицированными сорбентами, сохраняя высокое значение статической обменной емкости, обладают повышенными значениями константы обмена и гидролитической устойчивостью, что расширяет возможность их использования в области более низких значений pH раствора, в частности, при сорбции гидролизующихся катионов металлов. Разработанные сорбенты могут быть эффективно использованы для очистки от радионуклидов  $^{134,137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$  жидких радиоактивных отходов с высоким содержанием солей нерадиоактивных элементов, а также для извлечения из технологических стоков катионов цветных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-08-00906-а) и гранта Президента России (ИШ 27722.2010.3).

## СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Иваненко В.И., Якубович Е.Н., Владимирова С.В., Локшин Э.П.**

*Учреждение Российской Академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН; 26а, Академгородок, г. Апатиты, Мурманская область, 184209  
Российская Федерация; e-mail: ivanenko@chemy.kolasc.net.ru*

Для плавного изменения температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в электротехнических керамиках метатитанатов (метацирконатов) бария, стронция и свинца необходимо использование их твердых растворов. При этом для миниатюризации компонентов электронной техники и снижения температуры спекания керамики важно получать монофазные наноразмерные порошки узких гранулометрических классов. Наиболее качественные порошки могут быть получены золь-гель методом с использованием неорганических прекурсоров. Однако, процессы оляции и оксоляции образующихся при синтезе огидроксидов приводят к нарушению монофазности и требуемого состава порошков.

Целью настоящей работы является физико-химическое обоснование условий синтеза обеспечивающих получение монофазных наноразмерных порошков твердых растворов заданного состава на основе метатитанатов(метацирконатов) бария, стронция и свинца в водных средах.

Разработаны подходы к синтезу эффективных прекурсоров в водных средах. Показано, что использование гидратированных метатитанатов-метацирконатов щелочных металлов или аммония препятствует процессам оляции-оксоляции. Найдены концентрационные и температурные условия синтеза и режимы кристаллизации  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ,  $Pb_xSr_{1-x}TiO_3$ ,  $PbTi_yZr_{1-y}O_3$ ,  $Pb_xSr_{1-x}Ti_yZr_{1-y}O_3$  заданного состава. Увеличение концентрации катионов металла и температуры обработки суспензии приводит к уменьшению частиц и образованию монофазных наноразмерных порошков узких гранулометрических классов. Получены порошки с размером частиц значительно меньшим 100 нм. Формирование твердой фазы с заданным соотношением компонентов непосредственно в водной среде позволило снизить температуру кристаллизации порошков твердых растворов на 200-300°.

В системе  $Pb_xSr_{1-x}Ti_yZr_{1-y}O_3$  синтезирован материал перспективного пьезоэлектрика с рекордно низкой (950°С) температурой спекания в керамику, что может позволить перейти к использованию более дешевых электродов при изготовлении элементов электронной техники.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента России (НШ 27722.2010.3).

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Иванец А.И., Ратько А.И., Воронец Е.А.**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
220072 Минск, ул. Сурганова 9/1  
e-mail: bigborisby@rambler.ru*

Мембранные сорбционно-каталитические оксидные материалы находят широкое применение в процессах очистки жидких и газовых сред. Использование данных материалов обеспечивает высокую кинетику и эффективность процессов очистки, обусловленные их иерархической структурой, состоящей из макропор подложки, выполняющих роль транспортных каналов легкодоступных для прохождения реагирующих веществ и продуктов реакции, и мезопористого каталитически активного покрытия, высокодисперсное состояние которого обеспечивает высокую сорбционную и каталитическую активность.

В настоящей работе нами получены мембранно-каталитические материалы на основе оксидов марганца (III, IV) и крупнопористой силикатной керамики (размер пор 50-100 мкм) и изучены их свойства.

В результате проведенных исследований установлено, что сформировать на поверхности силикатной керамики однородное равномерное каталитическое покрытие не представляется возможным. Это обусловлено, по-видимому, химической природой поверхности керамики, имеющей относительно небольшое количество функциональных групп, способных выступать основой для формирования и закрепления на них оксидов марганца. Для устранения указанного недостатка было проведено модифицирование керамической подложки путем двукратной пропитки силиказолем пористой основы, что позволило создать на поверхности большое количество силанольных групп и сформировать однородное оксидно-марганцевое каталитическое покрытие.

Изучено влияние природы прекурсоров оксидов марганца (III, IV) - гидроксида и карбоната марганца (II), на активность синтезируемых катализаторов. Установлено, что основными оксидными фазами, формируемыми в процессе термообработки прекурсоров, являются –  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$ . При этом образцы с каталитически активной фазой, полученной из карбоната марганца (II), показали более высокую активность, чем образцы, полученные из гидроксида марганца (II).

На основе полученных мембранно-каталитических материалов создана лабораторная установка, показавшая высокую эффективность в процессах очистки воды от железа, марганца и сероводорода.

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

**Иванов В.К.<sup>1</sup>, Иванова О.С.<sup>1</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>1</sup>, Гасымова Г.А.<sup>1</sup>,  
Копица Г.П.<sup>2</sup>, Третьяков Ю.Д.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31  
e-mail: van@igic.ras.ru*

<sup>2</sup> *Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, 188300, Ленинградская обл., Гатчинский р-н, г. Гатчина, ул. Орлова Роцца*

<sup>3</sup> *МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992, ГСП-1, Ленинские горы*

Значительный интерес, проявляемый в последнее десятилетие к изучению диоксида церия, обусловлен тем, что при переходе в нанокристаллическое состояние это соединение изменяет физико-химические свойства, причем характер этих изменений достаточно необычен.

Определены основные закономерности формирования нанокристаллического  $\text{CeO}_{2-x}$  при синтезе методами «мягкой химии». Установлено, что изменение состава и концентрации исходных растворов солей позволяет целенаправленно варьировать размеры (в пределах от 1.8 до 50 нм) наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$ . Показана применимость метода гомогенного гидролиза для получения наночастиц диоксида церия, допированного РЗЭ.

Выполнены систематические исследования динамики роста наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  в гидротермальных и гидротермально-микроволновых условиях (до 210°C), а также при высокотемпературном (до 700°C) отжиге. Установлено, что рост частиц осуществляется по механизму ориентированного присоединения. Предложены методы получения слабоагрегированных наностержней и изотропных наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  контролируемого размера. Разработаны методы получения агрегативно-устойчивых золей наночастиц диоксида церия контролируемого размера в полярных и неполярных средах.

Впервые проанализировано влияние размерного эффекта на ряд физико-химических свойств нанокристаллического диоксида церия. Экспериментально определена зависимость параметра элементарной ячейки  $\text{CeO}_{2-x}$  от размера частиц. Показано наличие размерного эффекта в реакции глубокого окисления СО на диоксиде церия. Впервые продемонстрирована зависимость биологической активности  $\text{CeO}_{2-x}$  от размера наночастиц.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. // *Успехи химии*, 2009, **78**, 924.
2. A. E. Baranchikov, O. S. Polezhaeva, V. K. Ivanov, et al. // *CrystEngComm*, 2010, **12**, 3531.
3. N.M. Zhlobak, V.K. Ivanov, A.B. Shcherbakov, et al. // *J. Photochem. Photobiol. B*, 2011, **102**, 32.

Работа поддержана РФФИ (№11-03-00828, 11-02-01103), МК-4829.2010.3 и ГК П2440.

## СИНТЕЗ СИЛИКОФОСФАТНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

**Иванова Е.С., Борило Л.П., Спивакова Л.Н.**

*Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36  
e-mail: katiyaivanova@sibmail.com*

Золь - гель технологии все шире используются при получении оксидных керамических, стеклообразных материалов и тонкопленочных материалов. Метод позволяет получить материалы высокой чистоты и однородности, так как обеспечивает распределение компонентов на молекулярном уровне и позволяет более надежно выдержать заданный состав, а также получить материалы при более низких температурах.<sup>1</sup> Силикофосфатные стекла и тонкие пленки на их основе в последние десятилетия широкого применение находят в медицине, в качестве биоактивных материалов. В связи с этим целью нашей работы являлось получение тонкопленочных материалов на основе соединений оксидов кремния, фосфора и кальция.

Тонкопленочные материалы получали золь-гель методом из пленкообразующих растворов (ПОР) на основе 96% этилового спирта, тетроэтоксисилана, ортофосфорной кислоты, хлорида кальция, определенного состава на подложках из кремния. Для изучения пленкообразующей способности растворов измеряли их вязкость. Термический анализ исходных веществ и порошков высушенных гидролизованных ПОР проводили на NETSCH STA 499C (в интервале температур 25–900°C, в качестве эталона использовали прокаленный  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, атмосфера – воздух). Инфракрасные спектры пленок на подложках из кремния, отожженных при разных температурах, регистрировали в области частот 400 – 4000 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре Perkin Elmer FTIR - Spectrometer. Фазовый состав синтезированных пленок устанавливали на дифрактометре ДРОН-3М при использовании характеристического излучения медного анода CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  нм). Толщину и показатель преломления полученных пленок измеряли на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М ( $\lambda = 632,8$  нм).

В ходе работы были установлены физико-химические процессы формирования оксидных систем, определены основные стадии получения пленок, включающие удаление физически и химически связанной воды, удаление спирта и продуктов термоокислительной деструкции, полиморфные превращения SiO<sub>2</sub> и др. Толщина полученных пленок находится в пределах от 84 до 89 нм, показатель преломления от 1,41 до 1,45.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: ИКЦ «Академия», – 2006. – 309 с.

**ПРИМЕНИМОСТЬ УРАВНЕНИЯ ЕРОФЕЕВА-КОЛМОГОРОВА  
ДЛЯ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ  
НЕФТЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В КОМПОЗИЦИОННОМ  
РАСТВОРИТЕЛЕ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР**

**Иванова И.К., Шиц Е.Ю.**

*Институт проблем нефти и газа СО РАН, ул. Октябрьская, 1, Якутск, 677891,  
e-mail: iva-izabella@yandex.ru*

Проведены кинетические исследования процесса растворения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) (пробы отобраны с нефтепромыслового оборудования на Иреляхском месторождении) в смеси, состоящей из гексана и бензола в соотношении 1:1 (ГБС) при температурах 10;25;40 и 60°C, и для сравнения, в применяемом, на месторождении для удаления отложений, газовом конденсате при 10 и 25°C, с целью моделирования сезонных условий эксплуатации скважин. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых растворения АСПО в ГБС и газовом конденсате имеют линейный характер и высокие значения достоверности аппроксимации, что позволяет для их описания использовать уравнение Ерофеева-Колмогорова.

Установлено, что процесс разрушения АСПО в газовом конденсате при 10°C является диффузионно контролируемым, а при нагреве конденсата до 25°C, процесс переходит из диффузионного режима в кинетический. В бинарной системе растворение АСПО при разных температурах протекает как реакция первого порядка, т.е. скорость растворения АСПО в ГБС не ограничивается ни скоростью физико-химического взаимодействия на поверхности раздела фаз, ни диффузией. Исследования растворения АСПО в ГБС при 40 и 60°C позволили выявить линейную зависимость констант скорости растворения от обратной температуры, т.е. процесс растворения АСПО в ГБС подчиняется уравнению Аррениуса. Рассчитанная эффективная энергия активации разрушения АСПО в ГБС почти в 10 раз меньше по сравнению с конденсатом, что говорит о высокой активности алифатико-ароматических растворителей.

Таким образом, впервые на основе представлений о природе физико-химического взаимодействия, происходящего на границе раздела фаз АСПО – растворитель, последовательности и скоростях стадий, определены кинетические параметры растворения отложений парафинистого типа в алифатико-ароматическом реагенте при разных температурах и установлены лимитирующие стадии процессов.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1974. – 220 с.

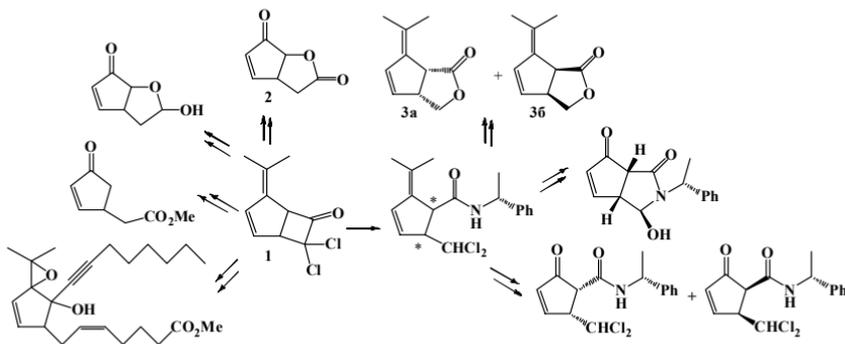
## ЦИКЛОПЕНТАНОИДНЫЕ БЛОК-СИНТОНЫ ИЗ [2+2]-ЦИКЛОАДДУКТА ДИХЛОРКЕТЕНА И ДИМЕТИЛФУЛЬВЕНА

**Иванова Н.А.<sup>@</sup>, Ахметдинова Н.П., Валиуллина З.Р., Мифтахов М.С.**

*Институт органической химии Уфимского научного центра  
РАН; пр. Октября, 71, 450054, Уфа,  
e-mail: ivanova\_NA@anrb.ru*

Значительную часть природных и синтетических биологически активных веществ составляют соединения, содержащие в своей структуре функционализированные циклопентановые или циклопентеновые кольца. К ним относятся нашедшие применение в медицине циклопентеновые антибиотики, протаноиды, карбануклеозиды и др.<sup>1-3</sup> В синтезе циклопентаноидов и аналогов важным этапом является создание технологичных и энантиоспецифичных схем синтеза циклопентановых блок-синтонов на основе доступных исходных соединений.

В развитие этого направления исходя из [2+2]-аддукта диметилфульвена с дихлоркетеном **1** нами разработаны ахиральный и хиральный варианты синтеза ряда ключевых синтонов для биологически активных циклопентаноидов, в том числе, рацемического лактона **2** и оптически активных лактонов **3а,б**<sup>4</sup>.



### ЛИТЕРАТУРА

1. Johnson C.R., Chen Y.F. *J. Org. Chem.* 1991, **56**, 3344.
2. Ferrier R.Y. *Chem. Rev.* 1993, **93**, 2779.
3. Moon H.R., Choi W.J., Kim H.O. *Tetrahedron Asymm.* 2002, **13**, 1189.
4. Ахметдинова, Н.П. *Автореф. .... дисс. канд. хим. наук.* Уфа, 2011.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки, контракт № 4.740.11.0367 (совместно с БашГУ).

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА-МНОГОТОННАЖНОГО ОТХОДА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

**Игленкова М.Г., Родина А.А., Решетов В.А.**

*Саратовский государственный университет им.Н.Г.Чернышевского,  
410012, Саратов, Астраханская 83  
e-mail:igla-8@mail.ru*

Фосфогипс - отход производства фосфорных удобрений вносит существенный вклад в экологическую нагрузку территории, на которой располагаются полигоны его хранения [1]. Поэтому проблема переработки фосфогипса остается актуальной. В настоящее время изучен вопрос получения низкообжиговых гипсовых вяжущих на основе фосфогипса [2]. В то время как информация о получаемом продукте путем обжига в интервале температур 700÷1200 °С не систематизирована [2,3].

Целью работы явилась разработка физико-химической методологии получения высокопрочных изделий на основе фосфогипса, обработанного в широком диапазоне температур от 160<sup>0</sup> до 1200<sup>0</sup>С. В качестве объекта для исследований был выбран фосфогипс ООО «Балаковские минеральные удобрения» и его композиции.

В работе рассмотрено влияние температуры, состава нейтрализующих агентов, стадии кондиционирования фосфогипса, времени термообработки, давления подпрессовки изделий, условий отверждения, тонины помола на эксплуатационные параметры композитов (прочность, водостойкость и др.).

В результате комплексного исследования авторами найдены физико-химические принципы, критерии, новые способы и элементы технологий получения композитов из фосфогипса с высокими эксплуатационными показателями: предел прочности при сжатии 37-45 МПа, коэффициент размягчения 0,94÷1,00.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Самонов А.Е., Мелентьев Г.Б., Ванышин Ю.В. Экологическое воздействие хранилищ фосфогипса и пиритных огарков на среду обитания и перспективы их комплексной переработки с получением высоколиквидной товарной продукции// Экология промышленного производства.2008, №2,С.65-76
2. Фосфогипс и его использование/ В.В.Иваницкий. П.В. Классен, А.А. Новиков и др.- М.:Химия-1990-224с.
3. Мечай А.А., Новик М.В., Барановская Е.И., Сакович А.А., Минаковский А.Ф. Переработка фосфогипса на высокообжиговые гипсовые вяжущие и сульфоалюминатный модификатор для растворов и бетонов/ Строительная наука и техника. 2009, №5(26), С.34-36.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{NaF}$

**Игнатъева Е.О., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К.**

*Самарский государственный технический университет  
Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244  
e-mail: windy22@mail.ru*

Изучение многокомпонентных солевых систем является в настоящее время актуальным, т.к. позволяет получить спектр электролитов необходимых для практического применения. Для изучения четырехкомпонентной системы и разбиения ее на симплексы необходимо наличие полной и достоверной информации по всем элементам ограничения, т. к. присутствующие соединения в ограничивающих элементах образуют дополнительные триангулирующие секущие, что влияет на вид древа фаз и количество стабильных элементов систем большей мерности. В результате проведения обзора литературы по элементам ограничения системы  $\text{Na}_2\text{K}/\text{F}, \text{I}, \text{MoO}_4$ , выявлены противоречивые данные по двухкомпонентной системе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{NaF}$ . В исследовании [1] авторы указывают на образование плавящегося с разложением соединения 3:1, т.е.  $3\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{NaF}$ . В статье [2] указано образование соединения 1:2, т.е.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{NaF}$ . С целью уточнения данных было проведено полное исследование данной двухкомпонентной системы. Исследование проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении [3]. Исходные реактивы квалификации «чда» ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ), были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ соответствовали справочным данным [4].

В результате экспериментального исследования системы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{NaF}$  построена Т-х диаграмма и определено наличие соединения состава 1:1, т.е.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{NaF}$ . Также было подтверждено образование эвтектики:  $e \ 611^\circ\text{C}$ , 11%  $2(\text{NaF}) + 89\% \ \text{Na}_2\text{MoO}_4$  и переходной точки  $p \ 660^\circ\text{C}$ , 21%  $2(\text{NaF}) + 79\% \ \text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Составы выражены в эквивалентных процентах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Матейко, Г. А. Бухалова. Тройная система из молибдатов и фторидов натрия и калия. Журнал неорганической химии Т. 25 вып. 9, 1955 С.1673-1680
2. Ж. А. Кочкаров, А. С. Трунин. Прогнозирование фазового комплекса четырехкомпонентных взаимных систем  $\text{Na}_2\text{K}/\text{F}, \text{CO}_3, \text{MoO}_4(\text{WO}_4)$
3. В. П. Егунов. Введение в термический анализ // Самара: ПО «СамВен», 1996. 270 с.
4. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко // М.: ВИНТИ. Вып.Х., Ч. 1, 1981. 300 с.

## ВЛИЯНИЕ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРОЕНИЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Игнатьева Л.Н.<sup>а</sup>, Адаменко Н.А.<sup>б</sup>, Казуров А.В.<sup>б</sup>, Курявый В.Г.<sup>а</sup>,  
Зверев Г.А.<sup>а</sup>, Устинов А.Ю.<sup>а</sup>, Бузник В.М.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт химии, Дальневосточный Научный Центр Российской Академии Наук,  
690022, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159,  
e-mail: ignatieva@ich.dvo.ru

<sup>б</sup>Волгоградский государственный технический университет, 400131, Волгоград,  
проспект Ленина 28, e-mail: mvpol@vstu.ru

<sup>с</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва,  
Россия e-mail: bouznik@ngs.ru

В исследованиях использовали порошки политетрафторэтилена (ПТФЭ) марок «ФОРУМ» и Ф-4, которые подвергали взрывной обработке (ВО). После ВО давлением в ударном фронте 0,6 ГПа и длительностью 15 мкс анализировались изменения фазового и химического состава, морфологии, молекулярного и субмолекулярного строения ПТФЭ. Исследования осуществлялись с помощью ИК и КР спектроскопии, РЭС, РФА, ЭС и АС микроскопии.

Согласно анализу ИК-спектров и данных РЭС после ВО молекулярное строение «ФОРУМ» сохраняется, но происходит образование более длинных фторуглеродных  $(-CF_2-)_n$  цепей, замыкающихся на  $-CF=CF_2$  группы, и имеющих большее число  $-CF_3$  боковых разветвлений, также выявлено присутствие окисленных форм углерода. Несмотря на сохранение после ВО высокой кристалличности «ФОРУМ», наблюдается появление новой аморфной фазы с иным типом разупорядочения, не связанного с разориентацией спиралевидных молекул. По данным ЭСМ и АСМ после ВО образуется плотная структура «ФОРУМ», состоящая из деформированных и оплавленных частиц диаметром 50-200 нм, имеющих слоистое строение и, согласно данным энергодисперсионного анализа, состоящая из углерода (34.5 ат.%), фтора (65.5 ат.%) и кислорода.

Во Ф-4 после ВО обнаружено образование структур, отличных от исходных цепочечных образований: плотных слоистых образований, подобных исходному полимеру и разрыхлённых фибриллярных структур, вероятно, образовавшихся при деструкции ПТФЭ. При этом согласно РФА и РЭС во Ф-4 наблюдается различные соотношения аморфных и кристаллических фазы, а также F/C(F) по сечению образца.

## СИНТЕЗ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА НА ТИТАНЕ

Иевлев В.М., Костюченко А.В., Прижимов А.С., Белоногов Е.К.

*Воронежский государственный университет, 394000, г. Воронеж,  
Университетская пл., 1, e-mail: rnilete@mail.ru*

Исследованы субструктура, состав, морфология поверхности и механические свойства пленок, полученных методами высокочастотного магнетронного распыления и ионно-лучевого распыления мишени гидроксиапатита (ГА)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Основные результаты следующие:

- установлено влияние пространственной неоднородности плазмы ВЧ магнетронного разряда на фазовый состав, субструктуру и морфологию поверхности пленок. Определены режимы формирования компактных, однофазных нанокристаллических пленок ГА;

- установлено, что в нанокристаллических пленках дислокации в объеме зерен отсутствуют; на межзеренных границах впервые выявлены зернограницные дислокации;

- термическая обработка (ТО) или импульсная фотонная обработка (ИФО) приводят к кристаллизации исходных аморфных пленок, собирательной рекристаллизации исходных нанокристаллических пленок; ИФО гетероструктуры ГА/Ti активизирует химическое взаимодействие на межфазной границе с образованием оксидов и фосфатов титана;

- деформация пленок ГА в процессе наноиндентирования носит упруго-пластический характер. С увеличением степени кристалличности пленок их твердость (Н) и доля упругой составляющей в работе индентирования ( $\eta$ ) возрастают: средние Н и  $\eta$  аморфных пленок толщиной 1,0 мкм на титане составили  $\text{H}=4,5$  ГПа и  $\eta = 32\%$ , аморфно-кристаллических – 8,0 ГПа и 39%, нанокристаллических – 10,0 ГПа и 50%, субмикрорекристаллических – 11,5 ГПа и 63%. Общей закономерностью для нанокристаллических пленок ГА является уменьшение  $\eta$  при увеличении скорости нагружения индентора. Высокая твердость нанокристаллических пленок ГА связывается с невозможностью реализации дислокационного механизма внутриверной пластической деформации;

- показана эффективность ИФО по сравнению с быстрой ТО в упрочнении исходных аморфных пленок.

Работа выполнена при поддержке грантов Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ-4828.2010.3 и «По поддержке молодых ученых – кандидатов наук» МК-3960.2011.3.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК  $\text{LiNbO}_3$** **Иевлев В.М.,<sup>а</sup> Костюченко А.В.,<sup>а</sup> Сумец М.П.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Воронежский государственный университет, , 394000, г. Воронеж, Университетская пл., 1, e-mail: av-kostuchenko@mail.ru

<sup>б</sup>Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, 394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Исследованы субструктура, состав, морфология поверхности и свойства пленок ниобата лития толщиной от 0,1 до 4,0 мкм, полученных методами высокочастотного магнетронного распыления и ионно-лучевого распыления мишени  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава.

Получены следующие результаты:

- определены режимы формирования однофазных нанокристаллических пленок  $\text{LiNbO}_3$  с одноосной текстурой  $\langle 0001 \rangle$ , эпитаксиальных пленок и аморфных пленок состава, соответствующего ниобату лития;

- с ростом толщины пленок увеличиваются средний размер зерен и средняя шероховатость поверхности пленок;

- термическая обработка (ТО) или импульсная фотонная обработка приводят к кристаллизации аморфных пленок с образованием однофазного нанокристаллического  $\text{LiNbO}_3$  и рекристаллизации нанокристаллических с увеличением размеров зерен  $\text{LiNbO}_3$ ;

- ширина запрещенной зоны пленок находится в пределах 3,85-4,30 эВ;

- в гетероструктурах Si-SiO<sub>2</sub>- $\text{LiNbO}_3$ -Al и Si- $\text{LiNbO}_3$ -Al имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. В результате ТО гетероструктур происходит изменение механизма прыжковой проводимости с безактивационного на активируемый с переменной длиной прыжка. Диэлектрическая проницаемость нанокристаллических пленок составила  $\epsilon=28,3$ ;

- коэрцитивное поле и остаточная поляризация, измеренные по петлям диэлектрического гистерезиса составили соответственно 53 кВ·см<sup>-1</sup> и 3,6 мкКл·см<sup>-2</sup> для нанокристаллических пленок  $\text{LiNbO}_3$  и 25,4 кВ·см<sup>-1</sup> и 4,4 мкКл·см<sup>-2</sup> для аморфных пленок;

- деформация пленок в процессе наноиндентирования носит упруго-пластический характер. С увеличением степени кристалличности пленок их твердость и доля упругой составляющей в работе индентирования возрастают: с соответственно 1,0 ГПа и 16% для аморфных до 12,6 ГПа и 63 % для нанокристаллических пленок.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (09-03-00189а) и гранта Президента РФ "Поддержка ведущих научных школ" НШ4828.2010.3.

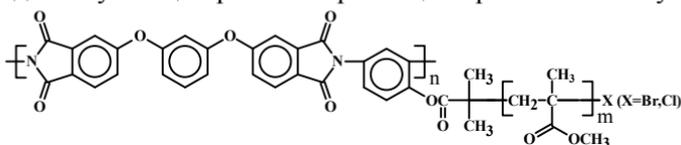
## РЕГУЛЯРНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИИМИД-*GRAFT*-ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

**Ильгач Д.М., Мелешко Т.К., Богорад Н.Н., Якиманский А.В.**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, 199004,  
Санкт-Петербург, В.О., Большой пр. 31*

*E-mail: ilgach@hq.macro.ru*

Привитые сополимеры регулярного строения с узкодисперсными боковыми цепями синтезированы полимеризацией метилметакрилата на полиимидном мультицентровом макроинициаторе по механизму ATRP.



Полиимидный макроинициатор, содержащий иницирующие группы практически в каждом звене полимера, получен поликонденсацией диангида 3,3',4,4'-(1,3-дифеноксibenзол)-тетракарбоновой кислоты с 2,4-диаминофенолом с дальнейшей модификацией фенольных групп полимера 2-бромизобутироилбромидом. ATRP метилметакрилата проводили в растворе в N-метил-2-пирролидоне при 80°C. При этом варьировали мольное соотношение инициатора (2-Br-изобутиратные группы) и катализатора (комплекс CuCl/бипиридин) с целью повышения эффективности инициирования.

В результате кинетических исследований процесса ATRP был установлен первый порядок реакции по активным центрам, что свидетельствует об отсутствии реакций необратимого обрыва цепи. Найдены условия отщепления полиметилметакрилатных боковых цепей привитого сополимера, и изучены их молекулярно-массовые характеристики методом ЭЖХ. Показана линейная зависимость среднечисленной молекулярной массы боковых цепей от конверсии мономера, что свидетельствует об отсутствии реакций необратимой передачи цепи.

Выделенные боковые цепи ПММА узкодисперсны (индекс полидисперсности  $\leq 1.2$ ), что, в совокупности с приведенными кинетическими данными, доказывает контролируемый характер ATRP в использованных условиях. Живущий характер полимеризационного процесса подтвержден также синтезом регулярно привитого полиимида с боковыми цепями полиметилметакрилат-блок-полистирол.

Работа поддержана грантом программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса 2010 г.» (У.М.Н.И.К.).

## АЗОТНЫЕ И ФОСФИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ В КАТАЛИЗЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИФЕНИЛЕНА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

**Ильичев И.С., Матвеева О.А.**

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им.Н.И.Лобачевского, Российская Федерация,  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп.5,  
e-mail: ilis@uic.nnov.ru*

Известно, что система  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2/\text{Zn}$  катализирует как полимеризацию метилметакрилата (ММА)<sup>1</sup>, так и реакцию гомосочетания арилгалогенидов, использующуюся для получения полифениленов<sup>2</sup>. В связи с этим нами исследована активность различных никелевых каталитических систем в полимеризации ММА при использовании макроинициатора на основе полифенилендигалогенидов с целью получения флуоресцентных блок-сополимеров.

Данный синтез был осуществлен в две стадии. На первой стадии проведен синтез макроинициаторов-полифениленов по реакции поликонденсации п-дибромбензола в присутствии систем  $\text{L}_n\text{NiX}_2/\text{Zn}$  при 65<sup>0</sup>С в ТГФ. При этом изучено влияние природы лиганда и галогена, входящих в состав комплекса никеля, на выход и флуоресценцию полимеров. Методом MALDI-TOF установлено, что полученные продукты имеют низкомолекулярную природу (330 – 780 Da). На второй стадии полученные полифенилены были использованы в качестве макроинициаторов в полимеризации ММА, катализируемой  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2/\text{Zn}$ . В результате выделены флуоресцентные блок-сополимеры полифениленов и ПММА с выходами 5 – 26% при 65<sup>0</sup>С за 9 часов ( $M_n=2500 - 8900$  с  $\text{PDI}=1.23 - 1.77$ ).

Другой подход к получению флуоресцентных блок-сополимеров – одновременный никель-катализируемый синтез и полифениленов из п-дибромбензола, и блок-сополимеров ПММА, инициируемый получающимися олигофениленами в присутствии  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2/\text{Zn}$  приводит к полимерам с выходами 38 – 97% за 5 часов ( $M_n=2000 - 3700$ ;  $\text{PDI}=1.18 - 1.85$ ). Изучено действие растворителей различной полярности на синтез блок-сополимеров полифениленов и ПММА в этих условиях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ильичев И.С., Валетова Н.Б., Москалев М.В., Гришин Д.Ф. *Кинетика и катализ*, 2008, **49**, 556.
2. Andjelkovic D.D., Sheares V.V. *Macromolecules*, 2007, **40**, 7148.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-03-00074).

## ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$

Ильичева А.А., Куцев С.В., Пенькова О.И., Подзорова Л.И.

Учреждение РАН Институт металлургии и материаловедения  
им.А.А. Байкова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 49  
podzorova@pochta.ru

Использование в технологии керамики исходных нанопорошков, синтезированных методами препаративной химии, дает неоспоримый положительный эффект: интенсифицирует процесс спекания.

Сложности спекания наноразмерных порошков связаны с явлением эффекта агломерированности. В реальности мы имеем дело не с индивидуальными частицами, а многоуровневыми иерархическими системами агломератов.

Цель представленной работы: исследование процессов спекания нанопорошков, различных размерных и морфологических параметров и получение материалов высокой устойчивости к хрупкому разрушению.

Прекурсоры нанопорошков состава  $50\text{мол}\%[\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2] - 50\text{мол}\%.\text{Al}_2\text{O}_3$  получены золь-гель методом. Условиями синтеза варьировались последовательности осаждения компонентов, виды осадителя, способы подготовки и термообработки прекурсоров.

Показано, что условия получения прекурсоров влияют на агломерированность и пористую структуру нанопорошков, что в дальнейшем определяет степень активирования процессов спекания.

Особенности морфологии нанопорошков оказывают определяющее влияние на формирование микроструктуры керамических материалов, что иллюстрирует рис. 1.

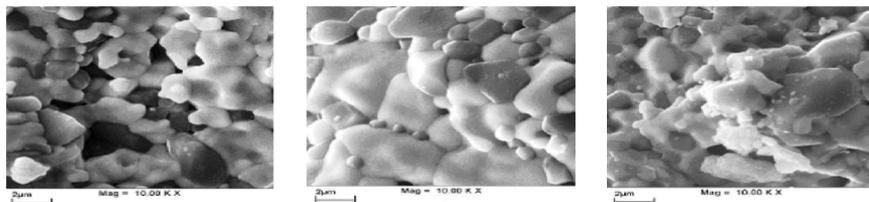


Рис. 1. Вид поверхности излома керамики  $50[\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2] - 50\text{Al}_2\text{O}_3$

Оптимизируя режимы спекания, согласно данным о непрерывной усадке порошков при термообработке, получена керамика (при обжиге в воздушной среде) с плотностью выше 99% от теоретической и прочностью при изгибе выше 950 МПа. Керамика обладает высокой устойчивостью к хрупкому разрушению,  $k_{1c}$  в зависимости от используемых исходных порошков изменяется от 12 до  $16 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ИЗ СОЛЕЙ N,N'-ДИНИТРОМОЧЕВИНЫ

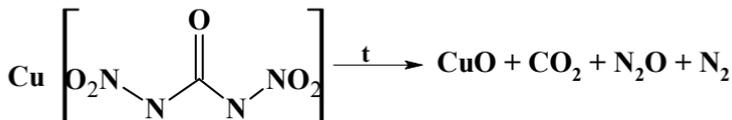
**Ильясов С.Г.,<sup>a</sup> Сакович Г.В.,<sup>a</sup> Казанцев И.В.,<sup>a</sup> Зайковский В.И.,<sup>b</sup>  
Просвирин И.П.<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН, 659322, г. Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая, 1, e-mail: ilysov@ipcet.ru

<sup>b</sup> Учреждение российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5

В настоящее время интерес к наноматериалам в области, как фундаментальной и прикладной науки, так и промышленности, постоянно возрастает в связи с выявлением уникальных свойств полученных материалов в наноструктурном состоянии, стремлением к миниатюризации изделий и необходимостью разработки и внедрения новых материалов с качественно и количественно новыми свойствами.

Одним способов синтеза наноматериалов является использование разложение высокоэнергетических соединений, в частности, комплексных солей динитромочевины,<sup>1</sup> при термическом разложении которых в высококипящих органических растворителях образуются наноразмерные частицы оксида меди. Образующиеся частицы обладают высокой чистотой и размерами от 2 до 20 нм, а сам способ рассматривается как экологически чистый.<sup>2-3</sup>



Полученные оксиды металлов (Cu, Ni, Co, Fe) были подвергнуты воздействию водородом в органическом растворителе при давлении и температуре. Наночастицы идентифицировались просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (HRTEM) и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р. *Журнал органической химии*, 2002, **38**, 1793.
2. Ильясов С.Г., Казанцев И.В., Сакович Г.В., Зайковский В.М. *Ползуновский вестник*, 2010, **4-1**, 20.
3. Казанцев И.В., Ильясов С.Г. III научно-технической конференции молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов», 2010, Бийск, 91.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ИНДИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ

**Ирхина А.А., Васильев Р.Б.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия  
E-mail: irkhinaaa@gmail.com*

На сегодняшний день наиболее востребованным материалом класса прозрачных проводящих оксидов является оксид индия, легированный оловом (ИТО). Для нанесения плёнок ИТО используются сложные дорогостоящие вакуумные методы, в то время как осаждение слоёв ИТО из растворов может открыть новые возможности в современной технике.

Цель данной работы – разработка методики получения коллоидных нанокристаллов ИТО в неполярном растворителе, исследование оптических свойств нанокристаллов, получение и исследование проводящих плёнок на основе полученных образцов.

Синтез проводился методом быстрой инъекции додеканола при 270°C в раствор миридата In и миридата Sn (IV) в неполярном растворителе при постоянном токе аргона. После инъецирования прекурсора образцы отжигались в течение 1 часа.

Получены хорошо закристаллизованные коллоидные нанокристаллы ИТО с различным содержанием легирующей примеси олова (Sn:In = 2/98, 7/93, 10/90, 15/85 ат.%). Образцы охарактеризованы методами оптической спектроскопии поглощения, просвечивающей электронной микроскопии, РФА, электронной дифракции и ИК-спектроскопии. Спектроскопически показано наличие интенсивного пика поглощения в ИК-области, что можно объяснить поглощением, связанным с наличием свободных носителей заряда. Установлено увеличение ширины запрещенной зоны полученных нанокристаллов с повышением доли легирующей примеси. Данные РФА свидетельствуют об образовании индивидуальной фазы ИТО, что свидетельствует о внедрении атомов олова в кристаллическую решетку  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Морфология наночастиц определена по данным ПЭМ, рассчитан средний размер нанокристаллов.

Для изучения свойств тонких плёнок на основе полученных нанокристаллов длинноцепочечный стабилизатор наночастиц был заменен на короткоцепочечный. Показано монотонное снижение удельного сопротивления плёнок с ростом температуры. Установлена зависимость удельной проводимости от температуры. Рассчитано количество свободных носителей заряда, приходящихся на один нанокристалл.

## ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ С НАНОЛАМИНАТНОЙ МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ $Ti_3SiC_2$

**Истомин П.В., Надуткин А.В., Осипов Г.А.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Первомайская 48  
e-mail: osipov-ga@chemi.komisc.ru*

Карбидосилицид титана  $Ti_3SiC_2$  имеет слоистую кристаллическую структуру, в которой карбидные блоки разделены атомными слоями кремния. Благодаря этому, зёрна  $Ti_3SiC_2$  имеют выраженное наноламинатное строение и проявляют такие виды деформации как расслоение, изгиб и коробление, которые локализуют механические повреждения и препятствуют макроскопическому разрушению материала. Можно прогнозировать, что композиционные материалы с наноламинатной матрицей на основе  $Ti_3SiC_2$ , смогут эффективно работать в условиях сильных механических и термических ударных воздействий.

Нами изучен механизм образования  $Ti_3SiC_2$  в системах, содержащих реакционную пару  $Ti - SiC$ . Показано, что взаимодействие между исходными реагентами может протекать как по твёрдофазному механизму, так и в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Инициирование СВС происходит при 1320 – 1340 °С в результате ускорения химических реакций за счёт образования эвтектических расплавов бинарной системы  $Ti - Si$ .

Использование стадии СВС при получении материалов на основе  $Ti_3SiC_2$  позволяет значительно снизить энергетические и временные затраты. Однако это приводит к возникновению высокой пористости. Характерно, что поры в получаемых материалах образуют связанную систему каналов, а твёрдые фазы представлены плотноспечёнными областями, состоящими из поликристаллической матрицы на основе  $Ti_3SiC_2$ , в которой равномерно распределены изолированные друг от друга зёрна  $SiC$ . Нами предложен механизм образования такой специфической микроструктуры, в основе которого лежит явление смачивания зёрен  $SiC$  титан-кремниевым расплавом, образующимся на стадии СВС. Приложение внешнего давления позволяет подавить порообразование и сформировать композит с наноламинатной матрицей на основе  $Ti_3SiC_2$ , армированной зёрнами  $SiC$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-03-00529.

## ПОЛУЧЕНИЕ $Ti_3SiC_2$ СИЛИЦИРОВАНИЕМ КАРБИДОВ И ОКСИКАРБИДОВ ТИТАНА ПАРАМИ $SiO$

**Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Первомайская 48,  
e-mail: Istomina-ei@chemi.komisc.ru*

Зёрна  $Ti_3SiC_2$  имеют выраженное наноламинатное строение. Это обеспечивает материалам на основе  $Ti_3SiC_2$  высокие прочностные характеристики, трещиностойкости нечувствительность к термоудару в сочетании с хорошей механической обрабатываемостью и химической стойкостью.

В основе метода синтеза  $Ti_3SiC_2$ , разрабатываемого в нашем институте, лежит гетерофазное химическое взаимодействие между карбидом титана и газообразным  $SiO$  при температуре  $1350^\circ C$ . Такая ситуация, в частности, может реализовываться при совместном карбо-термическом восстановлении  $TiO_2$  и  $SiO_2$ . В этом случае нестехиометрия промежуточных карбидных и оксикарбидных соединений титана оказывает существенное влияние на кинетику силицирования и направление фазообразовательных процессов. Исследования проводились на образцах различного состава  $TiC_x$  и  $TiO_yC_x$ . Особое внимание уделялось однофазности реагентов. Для получения  $SiO$  использовалась реакционная смесь  $SiO_2 + Si$ .

Установлено, что основными продуктами взаимодействия являются бескислородные кристаллические фазы  $Ti_3SiC_2$ ,  $TiSi_2$  и  $Ti_5Si_3$ , причём состав продуктов существенно зависит от стехиометрии карбида титана. В случае использования карбидов с содержанием углерода близким к стехиометрическому силицирование приводит к образованию  $Ti_3SiC_2$ , на поверхности которого затем начинают формироваться другие силицидные фазы:  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi_2$ . Для карбидов титана с низким содержанием углерода единственным продуктом силицирования является  $Ti_5Si_3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-03-00529.

## ПУТИ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Ищенко А. А.

*Институт органической химии Национальной Академии Наук Украины, 02094,  
Киев, ул. Мурманская 5,  
e-mail: alexish@i.com.ua*

В докладе проанализированы особенности электронного строения полиметиновых красителей, определяющие новые направления в создании современных светочувствительных материалов на их основе.

Рассмотрены лазерные среды на основе окрашенных полимеров, обладающих рекордно широкими полосами поглощения и большими стоксовыми сдвигами. Первое позволяет использовать один и тот же краситель для широко распространенных источников накачки, а второе дает возможность преобразовывать излучение УФ и видимого диапазона в практически важную ИК область спектра.

Обсуждены перспективы создания люминесцентных солнечных конвертеров на основе красителей для расширения области чувствительности фотоэлектрических преобразователей энергии.

Рассмотрены твердотельные лазерные пассивные затворы для генерации сверхкоротких мощных световых импульсов. Использование разработанных нами органических красителей позволило впервые в мировой практике реализовать режим пассивной синхронизации мод в эрбиевых лазерах с  $\lambda = 1540$  и  $1730$  нм, перспективных для астрофизики, дальнометрии, волоконной оптической связи и офтальмологии.

Продемонстрированы новейшие достижения в области нелинейно-оптических окрашенных сред (двухфотоника, оптические лимитеры и др.).

Проанализированы проблемы создания высокостабильных светочувствительных сред для оптических дисков с высокой плотностью записи и хранения информации.

Рассмотрены особенности фотопереноса и инжекции электрона в системе фотопроводящий полимер - краситель. Показано, что использование красителей различной ионности позволяет получать фотопроводимость дырочного (*p*-типа), электронного (*n*-типа) и смешанного типов. Целенаправленным подбором красителя и полимера достигается необходимый тип проводимости для получения фотовольтаического и электролюминесцентного эффектов в солнечных батареях и органических светоизлучающих диодах соответственно.

Обсуждены перспективы использования красителей в фотодинамической терапии для лечения злокачественных опухолей.

## НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ И РЕЗИНОКОРДНЫЕ СИСТЕМЫ С НАНО-МИКРОГЕТЕРОГЕННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНО-АКТИВНЫМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ И МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

**Каблов В.Ф.**

*Волжский политехнический институт (филиал)  
Волгоградского государственного технического университета,  
404121, г. Волжский Волгоградской области, ул. Энгельса, 42а,  
e-mail: kablov@volpi.ru*

Рассматривается разработка многокомпонентных материалов с позиций системной технологии, которая объединяет общую и специальную технологию, теорию систем, термодинамику, кинетику и физико-химию полимеров, с современными математическими и компьютерными методами обработки данных и информации. Рассматриваются проблемы создания тепло- агрессивостойких эластомерных материалов на базе неравновесных открытых систем с функционально-активными компонентами, способными к целенаправленному изменению и возникновению защитных физико-механических превращений при воздействии внешних эксплуатационных факторов.

Разрабатываются добавки для наполнителей, резин и резинокордных композитов нового поколения. Отличительными особенностями добавок являются:

- Выпускная форма в виде частиц микро- и макро размеров. Композиционирование различных функционально-активных компонентов в синергические системы с взаимной активацией.
- Блокирование активных групп на стадии технологической переработки и их высвобождение на стадии вулканизации и эксплуатации.
- Использование эвтектических сплавов для понижения температуры плавления плохо диспергирующихся в эластомерной матрице компонентов.
- Активирование реакционной способности компонентов за счет поверхностных эффектов.
- Создание цепочек физико-химических превращений компонентов как по объему резиновой смеси так и по времени (при технологических процессах так и при эксплуатации).
- Использование структурных и диффузионных эффектов, в том числе, использование сопряжения термодинамических сил и потоков в неравновесных системах.
- Влияние на энергоэффективность технологических процессов.

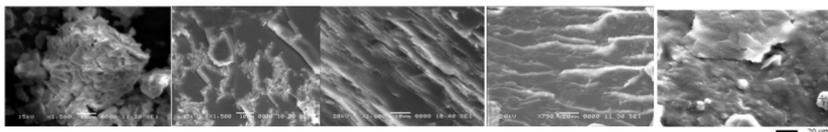
## ХИМИЧЕСКИ СШИТЫЕ ПОЛИАКРИЛАТ-ГЛИНИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ

**Кайралапова Г.Ж., Иминова Р.С., Бейсебеков М.М.,  
Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А.**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, химический факультет.  
Аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан, e-mail: riza\_529@mail.ru*

В настоящее время интенсивно развивается направление по синтезу наноразмерных органо-минеральных композиционных материалов. Интерес к ним обусловлен их улучшенными показателями механической прочности, термостойкости, сорбционной способности по сравнению с исходными компонентами. Это, в свою очередь, облегчает поиск и расширяет круг материалов, используемых в качестве носителей лекарственных веществ (ЛВ) и как сорбентов для очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ (ПАВ) и ионов тяжелых металлов<sup>1</sup>.

Получены химически сшитые композиционные гели на основе бентонитовой глины Манракского месторождения (БГ) и поликарбонновых кислот (ПАК и ПМАК), неионогенных полимеров (ПГЭА и ПАА) и изучены их морфологическая структура, набухающая и сорбционно-десорбционная способность<sup>2</sup>.



Фотографии сканирующей электронной микроскопии композиций БГ, БГ-ПАК, БГ-ПМАК, БГ-ПАА и БГ-ПГЭА (см. слева направо)

Показано, что конформационное поведение композиционных гелей определяется некулоновской природой связывания, содержанием сшивающего агента, глины, ионной силы, температурным режимом. Оценка сорбционно-десорбционных характеристик композитов относительно ЛВ, ПАВ и ионов тяжелых металлов, показала высокое средство последних к композиционным носителям, что обеспечивает хорошую сорбируемость ПАВ, ионов тяжелых металлов и пролонгированное высвобождение ЛВ и из композиций. Термо- и рН-чувствительность композиционных гелей позволяет регулировать и контролировать сорбционную и десорбционную способность полимерной матрицы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ломакин С.М., Заиков Г.Е. Высокомогл. соед., 2005, **47**, С.104-120.
2. Iminova R.S., Zhumagalieva Sh. N., Beisebekov M.K., Abilov Zh.A., Mun G.A. Eurasian ChemTech Journal, 2009, **11**, P.213-220.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН СО СЛОЯМИ НА ОСНОВЕ $\text{CuO}$ И $\text{ZnO}$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

**Калмыков А.Г., Яровая О.В., Назаров В.В.**

*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская пл., 9, kalmyk86@mail.ru*

В последние годы в различных процессах всё более широкое применение находят композиционные керамические мембраны, в которых роль селективного слоя играют покрытия на основе функциональных материалов. В этом плане перспективными являются мембраны со слоями на основе оксидов меди (II) и цинка, которые обладают каталитическими и антибактериальными свойствами.

Одним из распространенных методов получения композиционных мембран является золь-гель метод. В этом случае используются золи оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др. с относительно высокой концентрацией. Однако методики синтеза зольей  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$  или отсутствуют, или их концентрация не велика (не превышает 0,5 мас.%)<sup>1</sup>. Нанесение слоёв непосредственно из таких систем неэффективно.

С целью повышения агрегативной устойчивости и концентрации зольей в них вводили полимерный стабилизатор. Введение стабилизатора также существенно увеличивало вязкость композиции, что позволило получить на поверхности мембраны влажный слой толщиной до 10 мкм. После сушки и термообработки толщина нанесённого слоя составляла 0,3-0,5 мкм. Для их практического применения (избыточное давление до 10-15 атм.) такие слои обладали недостаточной механической прочностью. Для повышения прочности цикл нанесения той же композиции повторяли несколько раз. В результате были получены мембраны с равномерными, бездефектными и механически прочными слоями толщиной в несколько микрометров на основе оксидов  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$ . Предварительные эксперименты показали, что такие мембраны проявляют каталитические свойства в реакции жидкофазного окисления фенола и обладают антибактериальным действием.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Gavrilova, N.N. Synthesis and Some Properties of Metal Oxide Hydrosols in Neutral Medium / N.N. Gavrilova, I.E. Fanasjutkina, K.I. Kienskaya, S.E. Muchtarova, V.V. Nazarov, O.V. Zhilina, O.V. Yarovaya // XXth International Symposium on Physicochemical Method of Separation, "Ars Separatoria 2004". – Poland. – 2004. - P. 64-66.

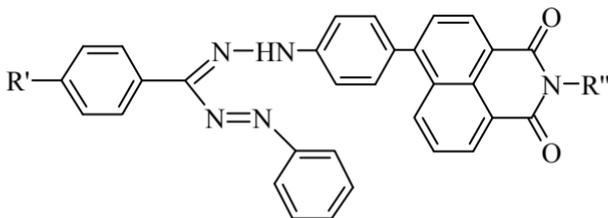
Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы 2009-2011» (проект 2.1.1/9317).

## СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФОРМАЗАНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

**Касатикова С. В., Дистанов В. Б., Белобров А. Г., Бокань М. В.**

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе 21, Харьков, Украина,  
e-mail: lightyk\_86@mail.ru*

Возможность использования органических люминофоров определяется не только их спектрально-люминесцентными характеристиками и светостойкостью, но и технологией получения из доступного сырья. Производные 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты уже давно используются в различных отраслях науки и техники как эффективные люминофоры. Поэтому целью настоящей работы является получение новых формазанов именно на основе производных нафталевой кислоты.



Формазаны, в свою очередь, могут служить исходными продуктами для синтеза вердазильных радикалов, которые в настоящее время заняли достойное место среди стабильных радикалов и с каждым днем находят новое применение при решении многих научно-технических и практических задач. Так, стабильные радикалы широко используются при стабилизации бензинов, смазочных масел, полимеров и резин, а также для предотвращения окислительной порчи пищевых продуктов и лекарств. На основе стабильных радикалов созданы лекарственные препараты и светозащитные добавки, предохраняющие полимеры от разрушения.

Свойства вердазильных радикалов определяются, прежде всего, структурой исходных формазанов, поэтому поиск синтонов для получения новых вердазилов является интересной и, на наш взгляд, важной областью исследования.

**НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОРБЦИИ И УТИЛИЗАЦИИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ПРИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВАХ**

**Кашеева П.Б.<sup>а</sup>, Омарова Е.О.<sup>б</sup>, Лобакова Е.С.<sup>б</sup>, Дольникова Г.А.<sup>б</sup>, Некрасова В.В.<sup>а</sup>, Идиатулов Р.К.<sup>а</sup>, Перевертайло Н.Г.<sup>а</sup>, Беляева Е.И.<sup>а</sup>, Бузник В.М.<sup>а</sup>, Дедов А.Г.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, 119991, Ленинский проспект, 65  
e-mail: genchem@gubkin.ru

<sup>б</sup>Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Биологический факультет, Москва, 119991, д.1, стр. 12

По разным оценкам в воды Мирового океана ежегодно попадает 1,5-17 млн. куб. м нефти и нефтепродуктов, что катастрофически сказывается на окружающей среде<sup>1,2</sup>. При аварийном разливе и попадании в водоем тяжелые фракции нефти через сутки опускаются на дно (30-80% от объема разлива), что оказывает губительное воздействие на экосистему.

В данной работе предложены новые эффективные сорбенты на основе органических нетканых полимерных материалов с различным набором функциональных групп. Разработанные материалы показали высокую сорбционную емкость нефти (до 29 г нефти/г сорбента) и нефтепродуктов (до 71 г мазута/г сорбента). Дополнительным преимуществом является возможность отжима нефти и нефтепродуктов из сорбента и его многократного использования.

Наиболее эффективные сорбенты для сбора нефти исследованы в качестве химических матриц для создания биогибридных материалов (БГМ). В качестве биологического объекта при иммобилизации в состав полимерных сорбентов использована бактериальная культура *Rhodococcus* sp. шт. №7, способная к деградации углеводородов нефти. Результатом является возможность использовать БГМ как для сорбции, так и утилизации нефти до компонентов, безопасных для окружающей среды. БГМ исследованы комплексом физико-химических методов анализа, которые показали их стабильность.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Корженевская Т.Г., Запольнова И.Б. и др. Роль микроорганизмов в преобразовании состава нефти и нефтяных биотехнологиях. - М.: Геоинформцентр, 2002. - 76 с.
2. Национальный Исследовательский Совет США\National Research Council <<<http://dels.nas.edu>>>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 09-03-00984, №10-03-01011-а и Министерства образования и науки, проект № 16.740.11.0060.

## МОДИФИКАЦИЯ ЭЛАСТИЧНЫХ КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ ЭЛЕМЕНТОСОДЕРЖАЩИМИ ПРОМОТОРАМИ АДГЕЗИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЭФФЕКТОВ В АДГЕЗИОННЫХ СЛОЯХ

**Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф.**

*Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского  
государственного технического университета, г. Волжский, Россия,  
vtp@volpi.ru*

В настоящее время актуальной проблемой является разработка способов направленного регулирования и стабилизации надмолекулярных структур с целью создания материалов и изделий с заданными свойствами. Будущие технологии создания функциональных материалов должны быть экономически рациональны и включать методы, позволяющие эффективно контролировать состав, структуру и, соответственно, свойства материалов на наноуровне.

Исходя из вышеизложенного, целью работы является исследование влияния новых элементосодержащих промоторов адгезии на адгезионные свойства клеевых композиций на основе различных каучуков. Взаимодействие макромолекулы пленкообразующих полимеров с элементосодержащими промоторами адгезии подтверждено данными ИК-Фурье, ПМР спектральными исследованиями спектральных исследований.

В результате проведенных исследований установлено, что введение в клеевые составы на основе полихлоропрена, натурального каучука и хлорсульфированного полиэтилена элементосодержащих промоторов адгезии в количествах 0,05-3,0% способствует значительному повышению прочности клеевого крепления вулканизованных резин на основе различных каучуков друг с другом и с металлом, в среднем в 0,5-3,5 раза.

Кроме того, при введении разработанных промоторов адгезии в клеевые составы на основе различных каучуков происходит химическая модификация макромолекул пленкообразующих полимеров, приводящая к увеличению их гибкости и подвижности и, как следствие, к более глубокой диффузии во внутренние слои склеиваемых материалов, что подтверждено данными локального электронно-зондового и рентгеновского микроанализа. Методом сканирующей электронной микроскопии изучено изменение структуры поверхности клеевой пленки после модификации пленкообразующего полимера.

Таким образом, введение в клеевые составы на основе различных каучуков модификаторов, позволяет достичь высоких адгезионных показателей за счет диффузионных процессов, происходящих на наноуровне.

## РАСЧЕТ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

**Келбалиев Г.И., Сулейманов Г.З., Фариборз А. Зороуфи**

*Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана  
AZ1143 Баку, пр. Г.Джавида, 29. kelbaliyev@yahoo.com*

Предложено аппаратурное оформление процессов очистки и разделения сточных вод лакокрасочной промышленности на основе экспериментальных исследований методом жидкофазной экстракции органических примесей изопропиловым эфиром. Причем, реализация процесса может осуществляться в трех последовательно соединенных экстракторах с подачей изопропилового эфира в каждый аппарат и выводом экстрагента из каждого отстойника. Экспериментальные исследования процесса экстракции позволили оценить кривую равновесия методом последовательных приближений  $Y = K(X)X$ , где  $Y$  – равновесное содержание суммарной органической примеси в изопропиловом эфире,  $\frac{\text{кг}}{\text{кг}}$  экстрагента;  $X$  – равновесное содержание суммарной органической примеси в сточной воде,  $\frac{\text{кг}}{\text{кг}}$  воды;  $K(X) = \frac{K_0(T)}{X^{1/3}}$  – коэффициент распределения, зависящий от содержания органической примеси в сточной воде и температуры,  $\ln K_0(T) = A - \frac{B}{T}$ ,  $A = 3.08$  и  $B = 944.6$  – коэффициенты,  $T$  – абсолютная температура. Предложена оценка явлений массоотдачи в этих процессах, на основе чего получены критериальные зависимости числа  $Sh$  от параметров процесса

$$\frac{Sh}{Sc^{1/3}} = 0.0686 \left[ \left( \frac{\varepsilon_M a^4}{\nu_c^3} \right)^{1/3} \right]^{1.13}$$
, где  $\varepsilon_M$  – удельная энергия

диссипации,  $\nu_c$  – вязкость. Экстракт направляется в ректифика-

ционную колонну, где отделяется изопропиловый эфир и направляется обратно в начало схемы для дополнительного использования. Предварительный расчет ректификационной колонны по экспериментальным данным позволяет оценить практическое количество тарелок, равным 12.

Очевидно, эффективность этой технологии определяется степенями экстракции, расслоения фаз в отстойных системах и достаточной степени разделения в ректификационной колонне. Предложенная технология очистки сточных вод от органических примесей, имеет существенное экологическое значение, поскольку происходит обезвреживание отходов, загрязняющих окружающую среду, а самое главное, предложенный процесс является безотходным, поскольку улавливаемые органические соединения дополнительно используются в производстве, а изопропиловый эфир благодаря рециркуляции используется повторно в качестве экстрагента.

**АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ  
НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНОГО ФОРПОЛИМЕРНОГО  
ПОЛИОКСИТЕТРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛЯ И 2,4-  
ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА,  
НАПОЛНЕННЫЕ ШУНГИТОМ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ  
ОТХОДАМИ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

**Кияненко Е.А.<sup>1</sup>, Зенитова Л.А.<sup>2</sup>**

*1 ОАО «Нижнекамскнефтехим»*

*E-mail: Kiyanenکو.lena@yandex.ru*

*2 ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»*

Защитные покрытия находят все возрастающее применение в различных отраслях техники. Одним из основных направлений применения является использование таких покрытий для противокоррозионной защиты химического оборудования и сооружений.

Большую нишу в области техники защиты оборудования занимают лакокрасочные покрытия, представляющие собой многослойные системы, состоящие из грунта и верхних кроющих слоев.<sup>1,2</sup> Для получения защитных лакокрасочных покрытий используют различные материалы, в состав которых входят пленкообразующие вещества, пластификаторы, наполнители, пигменты, растворители, разбавители и отвердители.

Наиболее перспективными пленкообразующими покрытиями являются жидкие каучуки, среди которых, благодаря комплексу ценных свойств, а именно уникальным сочетанием показателей стойкости к абразивному износу, прочности, твердости, лидирующее значение приобрели полиуретановые эластомеры.<sup>3,4</sup>

В данной работе исследовались полиуретановые покрытия на основе форполимера SKU-ПФЛ-100 (продукт взаимодействия полиокситетраметиленгликоля и 2,4-толуиленидиизоцианата), наполненные шунгитом и отходами нефтехимических производств в количестве до 50% масс.: оксидом алюминия, силикагелем, цеолитом.

Исследован процесс набухания полиуретановых покрытий в различных нефтехимических продуктах ОАО «Нижнекамскнефтехим»: этиленгликоль, стирол, бензол, тримеры и тетрамеры пропилена, метилтретбутиловый эфир и т.д. Покрытия на основе олигомера SKU-ПФЛ-100 показало достаточно высокую стойкость по отношению к данным продуктам - степень набухания в пределах 0,2%.

Методом газо-жидкостной хроматографии оценено содержание растворимых фракций в испытуемых средах.

С целью изучения возможности использования исследуемых уретановых покрытий в условиях повышенных температур, была оценена

их термостойкость методом термографического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии. При наполнении исходного образца полиуретанан всеми видами наполнителей – шунгитом, оксидом алюминия, силикагелем и цеолитом - увеличивается его термостойкость (температура начала интенсивной потери массы возрастает на  $15\div 20$  °С).

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Лабутин, А.Л. Анतिकоррозионные и герметизирующие материалы на основе СК/ А.Л.Лабутин – Л.: Химия, 1982. - 214 с.
2. Фокин М.Н. Защитные покрытия в химической промышленности. – М.:Химия, 1981. – 304 с, ил.
3. Райт, П. Полиуретановые эластомеры/ П.Райт, А.Камминг – Л.: Химия, 1973. - 304 с.
4. Кузмак, А.Е. Защита металлов / А.Е. Кузмак, А.В. Кожеуров, А.Я. Ляпунов, 2000. Т. 36. №2. – 218 с.

## РЕЗОРБИРУЕМЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТЗАМЕЩЁННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ

**Климашина Е.С., Филиппов Я.Ю., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991,  
Москва, ГСП-1, Ленинские горы, Факультет наук о материалах  
e-mail: klimashina@inorg.chem.msu.ru*

Классическим материалом, используемым в клинической практике, является гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА), который очень близок по химическому составу к неорганической составляющей костной ткани. В рамках регенеративного подхода в медицине, использование чистого гидроксиапатита потеряло свою актуальность вследствие его низкой скорости биорезорбции и слабого стимулирующего воздействия на рост новой костной ткани.<sup>1</sup> В этом смысле более перспективными являются материалы на основе карбонатзамещенного гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$  (КГА), который более точно воспроизводит состав костной ткани и обладает повышенной биорезорбцией вследствие искажений кристаллической структуры, возникающих при вхождении карбонат-иона в решетку апатита.<sup>2</sup>

Использование КГА для изготовления костных имплантатов предполагает разработку приемов консолидации соответствующего порошкового прекурсора.<sup>2</sup> Метод обычного твердофазного спекания не применим по отношению к карбонатгидроксиапатиту, так как он разлагается с выделением  $\text{CO}_2$  при высокой температуре. Решением проблемы создания компактного материала на основе карбонатзамещенного гидроксиапатита является введение в КГА легкоплавкой биорезорбируемой добавки, которая будет выступать в качестве связующего агента. Таким образом, возникает необходимость разработки композиционных материалов на основе КГА. В настоящей работе в качестве легкоплавкой матрицы предложено использовать Na-Ca фосфатное стекло, которое с точки зрения ближайших фаз системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  может быть описано, как состоящее из 54 мас. %  $\text{Na}_4\text{CaP}_6\text{O}_{18}$  и 46 мас. %  $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$  и биосовместимый, биodeградируемый полимер поли-3-оксибутират.

### ЛИТЕРАТУРА

1. LeGeros R.Z. Clinical Orthopaedics and Related Research, 2002, **395**, 81-98.
2. Kovaleva E.S., Shabanov M.P., Putlyayev V.I., Filippov Ya.Yu., Tretyakov Yu.D., Ivanov V.K. Mat. wiss. u. Werkstofftech, 2008, **39**, 1-8.

Работа при финансовой поддержке РФФИ, проекты 09-03-01078-а, 11-03-90463-Укр\_ф\_а; ФЦП Минобрнауки РФ - госконтракт П-403.

## ЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАВШИХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

Князева Л. Г.

*ГНУ ВНИИТuН, г. Тамбов*

*e-mail: vitin-10@mail.ru*

Использование отработавших моторных масел (ММО) лежит в основе ресурсообеспеченных и ресурсосберегающих технологий противокоррозионной защиты. ММО обладают большей защитной эффективностью ( $Z$ ), чем свежие и регенерированные моторные масла, благодаря асфальто-смолистым соединениям, накапливающимся в них в процессе эксплуатации. До 80 масс. % последних попадает в продукты очистки отработавших масел (ПООМ), которые можно использовать в качестве компонентов противокоррозионных материалов. Наилучшей защитной эффективностью обладают составы, содержащие 70 - 100 масс. % ПООМ в ММО. По данным натурно-стендовых испытаний, составы на основе ММО и ПООМ позволяют в течение одного года практически полностью (для состава, содержащего 70 масс. % ПООМ в ММО  $Z = 95 - 99 \%$ ) защитить стальные поверхности от атмосферной коррозии, что актуально, например, при межсезонной консервации сельскохозяйственной техники. Без существенного ухудшения защитных свойств улучшить технологические параметры этих материалов можно, добавляя в них до 10 масс. % дизельного топлива.

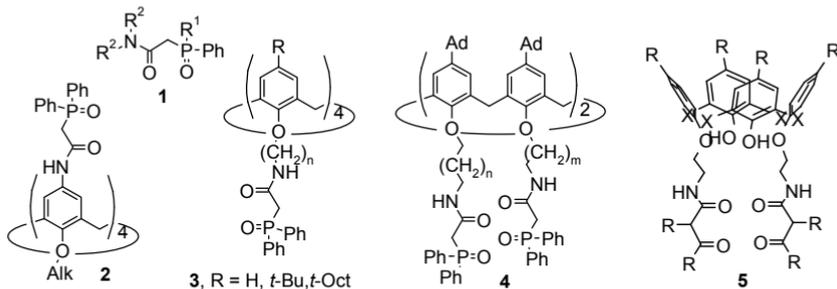
## НОВЫЕ КАЛИКСАРЕНОВЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ И РАЗДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ

**Ковалев В.В., Вацуру И.М., Шокова Э.А., Логунова М.А., Ким Д.К.**

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, e-mail: kovalev@petrol.chem.msu.ru*

Карбамоилметилфосфиноксиды **1** (КМФО) являются одними из наиболее используемых соединений для извлечения и разделения трансурановых актинилов из сильноокислых и солевых растворов. Известно,<sup>1</sup> что введение КМФО функций на верхний или нижний обод каликс[4]аренов приводит к экстрактантам **2**, **3**, намного более эффективным чем мономерные лиганды **1**.

В сообщении рассматриваются КМФО лиганды нового типа на основе *n*-адамантилкаликс[4]аренов **4**, обнаружившие высокие экстракционные свойства в отношении *f*-элементов.<sup>2,3</sup> Проводится также сравнение экстракционных свойств КМФО лигандов с впервые синтезированными каликсааренами **5**, модифицированными на нижнем ободе β-дикарбонильными заместителями.



### ЛИТЕРАТУРА

1. Mokhtari B., Pourabdollah K., Dallali N. A review of calixarene applications in nuclear industries. *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* **2010**, 287(3), 921.
2. Motornaya A., Vatsouro I., Shokova E., Hubscher-Bruder V., Alyapyshev M., Babain V., Karavan M., Arnaud-Neu F., Böhmer V., Kovalev V. *Tetrahedron*, **2007**, 63(16), 4748.
3. Vatsouro I., Serebryannikova A., Wang L., Hubscher-Bruder V., Shokova E., Bolte M., Arnaud-Neu F., Böhmer V., Kovalev V. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, in press.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-00971.

## ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКАГЕЛЯ В КАЧЕСТВЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

**Ковалевская И.В.<sup>а</sup>, Сафиуллина Т.Р.<sup>б</sup>, Зенитова Л.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Казанский государственный технологический университет,  
420015, Казань, ул. К. Маркса 68, e-mail: ira-kova@yandex.ru

<sup>б</sup>Нижекамский химико-технологический институт,  
423570, Нижнекамск, пр. Строителей 47

В качестве объектов исследования были выбраны литьевые полиуретаны (ПУ), полученные на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100, (ТУ 38.103-137-78) и отверждающего агента 4,4'-метилен-бис-(о-хлоранилин) (МОКА) (ТУ 6-14-9-80). В качестве наполнителя использовался отработанный осушитель – силикагель (ГОСТ 3956-76). Массовая доля наполнителя в полимере составляла 1 - 10 %.

Определена химическая структура исходного и термообработанного наполнителя методом рентгеноструктурного анализа.<sup>1</sup>

Методом седиментационного анализа и атомно-силовой микроскопии установлено, что размер частиц измельченного силикагеля, используемого для наполнения полимерной композиции, составляет менее 45 мкм.

Изучение комплекса физико-механических свойств ПУ показало, что наполнение вплоть до 10 %масс. не ухудшает прочностные показатели полиуретановой композиции.

Методами ДСК и ТГА исследовано поведение ПУ с наполнителем и без него при повышенных температурах. Математической обработкой кривых ТГА была рассчитана энергия активации процесса термодеструкции исследуемых ПУ по методу Фримена и Кэрола.<sup>2</sup>

Таким образом, установлена возможность использования твердых промышленных отходов, содержащих оксиды кремния, как инертных удешевляющих наполнителей ПУ с термостабилизирующим эффектом с целью улучшения экологической обстановки в районах нефтехимических производств.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ковалевская, И.В. Модификация полиуретановых герметиков дисперсными неорганическими наполнителями / И.В. Ковалевская [и др.] // Вестник Казан. Технол. ун-та. – 2010. – №1. – С. 225-233.

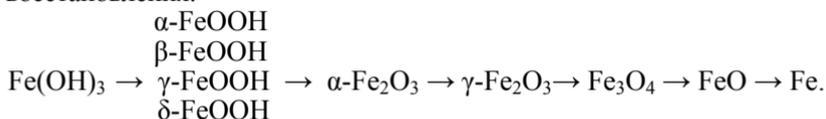
2. Аввакумова, В.А. Практикум по химии и физике полимеров / В.А. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др. / Под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.: ил.

## РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА

**Коваленко Л.В., Корнеев В.П., Фолманис Г.Э.**

*Учреждение Российской академии наук Институт металлургии  
и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991, Москва,  
Ленинский проспект, 49. E-mail: folm@imet.ac.ru*

В данной работе исследовались структурные превращения наноразмерного гидроксида железа во время его низкотемпературного водородного восстановления. Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что во время восстановления возникает ряд наноразмерных структур. Анализ мессбауэровских спектров промежуточных продуктов восстановления показал, что во время восстановления наноразмерного сырья, помимо стабильных оксидов железа, таких как  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в процессе восстановления возникают и другие соединения железа. С учетом разветвления реакций, впервые предложена следующая схема структурных превращений наноразмерного гидроксида железа во время его восстановления:



Ранее было высказано предположение, что в начальной стадии восстановления рудного сырья возникает  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [1], а переход из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в металлическое железо осуществляется через  $\text{FeO}$  [2]. Результаты данной работы инструментально подтвердили ранее высказанные предположения о возникновении  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$  во время низкотемпературного водородного восстановления оксидов железа. Помимо этого возникают и другие фазы железа, в том числе  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\beta$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  и  $\delta$ - $\text{FeOOH}$ .

Результаты исследований не противоречат представлениям акад. А.А. Байкова о том, что во время восстановления оксидов железа химические превращения совершаются *последовательно, проходя все те химические соединения, которые могут существовать в данной системе* [3].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ростовцев С.Т., Мойсик М.Р., Ем А.П. Механизм реакции восстановления окиси железа. // Сталь, 1953, № 1, с. 7-12.
2. Ростовцев С.Т., Ем А.П. Кинетика низкотемпературного восстановления железных руд. // ДАН СССР, 1953, т. 93, № 1, с. 131-134.
3. Байков А.А. Избранные труды. М.: Металлургиздат, 1961, с. 328.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 09-08-00120-а и № 09-08-12039-офи-м

## РОЛЬ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ АКТИВАТОРОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ GaAs

**Кожевникова Т.В., Кострюков В.Ф., Миттова И.Я.**

*Воронежский государственный университет, Университетская пл.1.  
inorg@chem.vsu.ru*

Исследованиями термического окисления GaAs под воздействием композиций двух оксидов была выявлена неаддитивность их хемостимулирующего воздействия, заключающаяся в нелинейной зависимости толщины оксидного слоя от состава композиции.<sup>1</sup> Если один из оксидов не является транзитором, т.е. не способен передавать кислород компонентам подложки, то возможна линейная зависимость.<sup>2</sup> Влияние же размера частиц оксидов в композициях не исследовано, поэтому цель данной работы - установление влияния размера частиц активаторов на закономерности процесса окисления GaAs под воздействием композиций  $V_2O_5$  с  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  и  $MnO_2$ .

Образцами служили пластины GaAs САГОЧ-1, (111), рабочая сторона – галлиевая. Исходные оксиды-активаторы ( $V_2O_5$ ,  $MnO_2$ ) и инертные компоненты ( $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ) пропускали через сита с размером ячеек 200, 150, 50, 25 мкм. Порошки с размером частиц  $\leq 25$  мкм измельчали в шаровой планетарной мельнице Fritsch (6 час). По размеру были выделены три серии порошков оксидов: 1) 150-200 мкм; 2) 25-50 мкм; 3) 0,2-20 мкм. Окисление GaAs под их воздействием вели при 530 °С в кислороде (30 л/ч) в течение 10-40 мин. Толщину оксидных слоев на GaAs определяли лазерной эллипсометрией (ЛЭФ-3М;  $\pm 1$  нм).

Линейная зависимость толщины пленки от состава получена при термоокислении GaAs под воздействием композиций  $V_2O_5+Al_2O_3$ ,  $V_2O_5+Y_2O_3$  с частицами всех размеров для времени 10 мин. Рост времени процесса ведет к отклонению от линейности вблизи ординаты активатора ( $V_2O_5+Al_2O_3$ ). С уменьшением размера частиц порошков толщина оксидного слоя на GaAs снижается при сохранении общей картины ее концентрационной зависимости, отвечающей композиции с инертным компонентом.

В случае  $V_2O_5+MnO_2$  для всех размеров частиц активаторов установлено усиление нелинейности с ростом времени окисления. С уменьшением размера частиц толщина оксидной пленки на GaAs, достигаемой к заданному моменту времени, возрастает, то есть усиливается их хемостимулирующая активность.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Миттова И.Я., Кострюков В.Ф., Донкарева И.А., Пиняева О.А., Пшестанчик В.Р. *Журнал неорганической химии*, 2005, Т. 50, № 1, С. 19-23
2. Кострюков В.Ф., Куцев С.В., Кузнецова И.В., Пшестанчик В.Р., Миттова И.Я. *Журнал неорганической химии*, 2009, Т. 54, № 10, С. 1564-1570.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ №10-03-00949-а.

## КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕПЕЙ ПОЛИАМИДОВ ПА-6 И ПА-66 В РАСТВОРИТЕЛЕ МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА + ВОДА

Козлов Н.А., Коноплева Н.С., Ермолаева Е.В.

*Владимирский государственный университет, г. Владимир, ул. Горького, 87  
E-mail: p3cchnikand@yandex.ru*

В капиллярном вискозиметре изучена вязкость разбавленных растворов ПА-6 и ПА-66 в бинарном растворителе МК+Н<sub>2</sub>О разного состава. Показано, что при уменьшении концентрации полимера изменение вязкости растворов зависит от содержания воды. Приведенная вязкость изменяется по кривым с максимумом, который для безводного раствора наблюдается при содержании полимера 0,04 г/дл для ПА-66 и 0,09 г/дл для ПА-6. При увеличении воды в системе максимум вязкости быстро уменьшается по величине, сдвигается в сторону больших концентраций полимера. Прямолинейная зависимость достигается при составе растворителя МК:Н<sub>2</sub>О = 60:40 мас.% для ПА-6 и 84:16 мас.% для ПА-66. Это связано с диссоциацией амидных групп полимера в бинарном растворителе разного состава.

Для растворов с концентрациями полимеров, меньших по сравнению с таковыми в максимумах упоминаемых выше кривых, удастся рассчитать характеристические вязкости  $[\eta]$  и константы Хаггинса  $K_x$ . Установлено, что  $[\eta]$  уменьшаются, а  $K_x$  растут при увеличении объемной доли воды в системе, приближаясь к их значениям для  $\theta$ -растворителей. Это следствие изменения качества бинарного растворителя при увеличении содержания воды в нем, уменьшения размера клубков макромолекул в растворе. Уместно заметить, что такая зависимость характерна для систем, претерпевающих аморфный фазовый распад с нижней критической температурой расслоения.

Показано, что значения  $[\eta]$  и  $K_x$  возрастают с увеличением температуры приготовления трехкомпонентного раствора. В то же время кажущаяся энергия активации течения растворов полимеров не зависит от температуры приготовления растворов. Это свидетельствует об устойчивости образующихся комплексов полимеров с растворителем.

По значениям  $[\eta]$  и  $K_x$  в растворителе МК:Н<sub>2</sub>О = 60:40 % для ПА-6 и 84:16 % для ПА-66 рассчитаны конформационные характеристики макромолекул ПА-6 и ПА-66: длина сегмента Куна, степень разбухания клубков макромолекул, исключенный объем и другие, оценено значение параметра Флори-Хаггинса и второго вириального коэффициента. Обсуждены причины более высокой гибкости цепей ПА-66 по сравнению с ПА-6.

Работа выполнена по договору №13.G25.31.0022 от 7.09.2010 г. Минобрнауки РФ с ООО «Технофильтр» при участии Владимирского государственного университета.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

**Колоскова О.О., Буданова У.А., Себякин Ю.Л.**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского 86  
e-mail: c-221@yandex.ru*

Липосомы и мицеллы активно привлекаются для доставки в клетки лекарственных, диагностических веществ и генетического материала, не способных самостоятельно преодолевать клеточную мембрану.

С помощью флуоресцентной, оптической спектроскопии, атомно-силовой и электронной микроскопии проведено системное изучение основных характеристик (размер, дзета-потенциал, ТФП, стабильность при хранении) смешанных липосом, содержащих эфиры L-глутаминовой кислоты различной структуры.

Ряд преимуществ в качестве доставки лекарственных средств имеют субмикронные эмульсии: в них могут растворяться гидрофильные и липофильные препараты, включая лекарства, которые относительно нерастворимы в обеих фазах; они являются термодинамически стабильными системами.

Возможность регулирования физико-химических и реологических свойств создаваемых эмульсий (включение терапевтических агентов, размер частиц и эффективность системы в целом) в значительной степени определяется свойствами эмульгаторов и стабилизаторов.

Определены зависимости между природой эмульгатора и физико-химическими характеристиками коллоидных растворов. Показано, что наиболее стабильными оказались эмульсии содержащие 65% лецитина в масляной фазе и 0,5-1,3% стабилизатора (Tween 80 или Brij) в водной фазе. Для подтверждения правильности выбора эмульгирующей композиции проведено исследование структурно-механических свойств разработанной транспортной системы.

Исследования в области создания коллоидных транспортных систем терапевтических препаратов помогут создать высокоэффективные агенты доставки для использования в медицинской практике.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-04-01382).

## ЛОКАЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ АМОРФНАЯ ФАЗА-КРИСТАЛЛ И ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРЫ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЁНКАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

**Колосов В.Ю., Веретенников Л.М., Швамм К.Л.**

*Уральский государственный университет им. А.М.Горького, Екатеринбург,  
пр. Ленина. 51, Vladimir.Kolosov@usu.ru*

В последние годы в связи с широким распространением носителей энергонезависимой памяти, наблюдается заметный рост зарубежных исследований соответствующих материалов и процессов записи в них. Так называемые “Phase Change Materials”, PCM (материалы, в которых запись и считывание информации основаны на переходе аморфная фаза – кристалл) используются для оптической памяти как для однократной записи (например, для архивирования, причем есть варианты записи электронным пучком вместо лазера), так и для широко распространённых перезаписываемых форматов дисков CD, DVD и более новых форматов (причём не только оптической памяти HD DVD и Blu-ray, но и электронной [1]).

В работе приводятся данные об основных материалах (GST и другие), принципах их использования и микроструктурных исследованиях. Описаны результаты электронной микроскопии для локального перехода аморфная фаза – кристалл (под воздействием электронного пучка различной фокусировки) и особенностей дефектности закристаллизованных участков и необычной трансротационной наноструктуры [2], обнаруженной нами ранее методом изгибных экстинкционных контуров, для плёнок переменного состава (Ge-Te, Se-Te) и толщины ( $Sb_2Se_3$ , рис. 1).

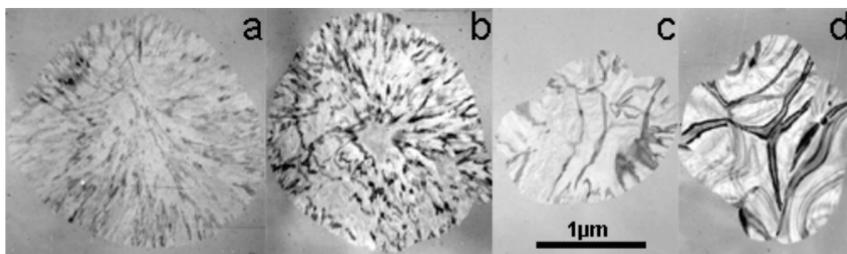


Рис. 1. Изменение микроструктуры точек кристаллизации в плёнках  $Sb_2Se_3$  с ростом толщины плёнки (от а к d), выявляемое электронной микроскопией на просвет

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lankhorst M. H. R., et. al., Nature Materials, 13 March 2005; www.nature.com
- [2] Kolosov V. Yu. and Thölén A. R., Acta Mat. 48, 1829 (2000).

Работа проводилась при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (№1566, ГК915).

## ВЛИЯНИЕ ВЫДЕРЖКИ В РАСПЛАВЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НАТРИЕТЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА

**Колосов В.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н.**

*Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН  
184209, г. Апатиты, Академгородок 26а, e-mail: lab26@chemy.kolasc.net.ru*

Танталовые порошки широко используются в производстве объемно-пористых конденсаторов. При получении таких порошков натриетермическом восстановлением из солевого расплава, содержащего гептафторотанталат калия (ФТК), формируются частицы дендритной формы. При этом образующиеся на их поверхности микронеровности могут приводить к снижению качества анодного оксида, практически не внося вклада в величину удельного заряда. Поэтому представляет интерес разработка технологических приемов, способствующих сглаживанию микронеровностей поверхности частиц порошка.

Цель настоящей работы - изучение влияния выдержки танталовых порошков в расплаве при натриетермическом восстановлении на морфологию частиц и их гранулометрический состав.

Процесс вели в расплаве с молярным отношением флюс: ФТК равном 6. В качестве флюса применяли NaCl (х.ч.). Были использованы следующие режимы восстановления и выдержки: 1) слив 80 мас.% натрия от количества, требуемого для полного восстановления ФТК, выдержка при перемешивании расплава в течение 0.5 ч, затем слив оставшихся 20 мас.% натрия; 2) дискретный слив по 20 мас.% натрия от количества, необходимого для полного восстановления ФТК с выдержкой между сливами по 15 мин при непрерывном перемешивании расплава; 3) слив 25 мас.% натрия от количества, требуемого для полного восстановления ФТК, выдержка при перемешивании расплава в течение 0.7 ч, затем слив оставшихся 75 мас.% натрия. Подачу натрия на поверхность расплава начинали при температуре 670-680°C, постепенно повышая температуру за счет выделяющегося при реакции тепла до 800-830°C.

Исследование структуры порошков в зависимости от условий выдержки показало, что при одинаковой морфологии, порошок с выдержкой на конечной стадии восстановления (режим 1) имеет более сглаженные фрагменты дендритов по сравнению с порошком, полученным с выдержкой на начальной стадии восстановления (режим 3). Выдержка порошков в расплаве оказывает влияние также и на гранулометрический состав. Практически весь порошок, полученный по режимам 2 и 3, представлен частицами менее 40 мкм, в то время как для порошка, полученного по режиму 1, данная фракция составляет не более 85%.

## СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ Fe-Al И ЕЕ КОНСОЛИДАЦИЯ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Колпаков М.Е., Дресвянников А.Ф.

Казанский государственный технологический университет,  
420015, Казань, ул. К.Маркса, 68,  
e-mail: mikon78@mail.ru

Сплавы на основе наноструктурированных систем Fe-Al относятся к новому классу особолегких перспективных материалов, предназначенных для работы при высоких температурах. На основании анализа экспериментальных материалов установлено, что наиболее оптимальным путем является синтез прекурсоров таких систем в водных растворах электрохимическими методами [1].

В данном исследовании наноструктурированную систему Fe-Al получали электрохимическим способом и далее проводили искровое плазменное спекание (SPS). Химический и фазовый состав, тонкую структуру железоалюминиевых систем устанавливали методом рентгеновской дифрактометрии.

Согласно данным рентгенофазового анализа, исходный образец представляет собой механическую смесь фаз  $\alpha$ -Fe и Al, а спеченный образец содержит Fe<sub>3</sub>Al и  $\alpha$ -Fe. Это свидетельствует о твердофазном процессе образования интерметаллической фазы Fe<sub>3</sub>Al из элементных металлов. Согласно работе [2] переход  $\alpha$ -Fe/Fe<sub>3</sub>Al является реакцией упорядочения первого порядка. Установлено, что искровое плазменное спекание приводит к уменьшению размера кристаллита  $\alpha$ -Fe (в ~1,3 раза) и снижению микронапряжения (в ~20 раз), практически не влияя на постоянную решетки  $\alpha$ -Fe. Наличие остаточного  $\alpha$ -Fe и практически полное отсутствие алюминия в спеченном образце указывает на возможность изменения доли интерметаллической фазы (вплоть до 100%) путем подбора оптимального соотношения  $\alpha$ -Fe и Al в прекурсор, синтезируемом электрохимическим способом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Лапина О.А. *Журнал прикладной химии*, 2007, **80**, 9.
2. Кубашевски, О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. - М.: Металлургия, 1985. - 184с.

Работа при финансовой поддержке госконтракта №16.740.11.0207 в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

## ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК

**Комарь В.В., Походина Т.А., Кулинич Н.В.**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
220072, г. Минск, ул. Сурганова 9/1,  
e-mail: kvv@igic.bas-net.by*

Разработка средств защиты от коррозии является одной из важнейших научно-технических и экономических задач современного материаловедения. Одним из эффективных средств защиты металлов от коррозии является применение покрытий на основе порошковых лакокрасочных материалов. Покрытия на основе порошковых полимерных композиций (в сравнении с традиционными красками) обладают более высокими физико-механическими показателями и имеют значительно более высокий ресурс работы вследствие отсутствия в их составе растворителей.

С целью создания покрытий, обеспечивающих высокую устойчивость к действию агрессивных сред, изучены условия формирования, структура и защитные свойства порошковых полимерных композиций на основе различных термореактивных пленкообразователей (эпоксидных, эпокси-полиэфирных и полиэфирных), содержащие смеси экологически чистых (без соединений хрома и свинца) антикоррозионных пигментов (АКП), различающихся по механизму защитного действия.

В результате исследования установлен характер влияния состава наполнителя, типа и концентрации АКП на структуру формирующегося при отверждении полимера. Определены основные факторы, позволяющие регулировать степень отверждения покрытий, плотность поперечных связей пространственной структуры полимера, защитно-диффузионные свойства и физико-механические показатели покрытий. Разработанные составы порошковых композиций обеспечивают высокую стойкость к действию 5 % раствора NaCl - от 5000-9000 часов (в зависимости от типа пленкообразователя), 10% растворов HCl, 3 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, воды, гидроксида натрия, бензина, уайт-спирита - не менее года и могут использоваться для эффективной защиты металла при эксплуатации покрытий в агрессивных средах. Установлено, что защитные свойства покрытий определяются характером сформированной структуры полимера, низкой проницаемостью агрессивных реагентов в материал покрытий ( $10^{-13}$  -  $10^{-14}$  г·см/см<sup>2</sup>·с в зависимости от среды испытаний и состава композиций), высокой адгезионной прочностью покрытий и ингибирующим действием используемых АКП, приводящим к торможению коррозионного процесса на границе металл-покрытие.

## КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА И ОКТАКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Комлев В.С., Фадеева И.В., Гурин А.Н., Фомин А.С., Кряжков И.И., Бакунова Н.В., Баринов С.М.

*Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (ИМЕТ РАН), 119991, Москва, Ленинский пр-т, 49  
ФГУ «Центральный научно-исследовательский институт стоматологии и челюстно-лицевой хирургии Минздрава России» 119992, г. Москва,  
ул. Тимура Фрунзе, 16 E-mail: fadееva\_inna@mail.ru*

В последнее время возрос интерес к кальцийфосфатным цементам (КФЦ) медицинского назначения для замещения поврежденных костных тканей<sup>1-3</sup>. В настоящей работе приведены результаты по разработке пористых кальцийфосфатных цементах на основе  $\alpha$ -трикальцийфосфата ( $\alpha$ -ТКФ) и октакальцийфосфата (ОКФ) с контролируемой скоростью биодеградации. ОКФ введен в состав цемента, поскольку он является прекурсором образования биологического апатита в организме.

Изучены фазовые превращения в КФЦ на основе  $\alpha$ -ТКФ, содержащем ОКФ. Экспериментально установленное время твердения цемента возрастает от 5 до 63 мин с увеличением содержания ОКФ от 10 до 50 % масс. в составе цементного порошка. Фазовый состав затвердевшего цемента включает апатит (ГА) и дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД). Для оптимального состава порошка (60%  $\alpha$ -ТКФ и 40% ОКФ) время твердения составляет 10 мин; pH 6,7; соотношение фаз в затвердевшем п  $\alpha$ -ТКФ/ДКФД/ГА/ОКФ соответствует 27/38/20/15. Прочность цемента при сжатии достигает 30 МПа через 2 суток после затворения. КФЦ имеют более высокую скорость растворения в изотоническом растворе по сравнению с керамикой на основе  $\alpha$ -ТКФ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 09-03-00187-а и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных – кандидатов наук (№МК-235.2010.3).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Chow, L.C. and Eanes, E.D. // Octacalcium Phosphate. 2001. Monogr. Oral Sei. Basel. Karger. – 197 p.
2. Brown W.E., Chow L.C. //Amer. Ceram. Soc. 1987. V. 99: P. 352-379.
3. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2005. - 204 с.

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНОБЕНТОНИТА НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ДИНАМИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

**Коновалова Т.В.\***, **Юловская В.Д.\***, **Кузьмичева Г.М.\***,  
**Покидько Б.В.\***, **Серенко О.А.\*\***

*\*Московская государственная академия тонкой химической технологии  
имени М.В.Ломоносова, 119571 Москва, проспект Вернадского 86,  
e-mail: mitht@mitht.ru*

*\*\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова,  
117393 Москва, ул. Профсоюзная 70*

В работе исследовано влияние наноструктурирующей добавки – модифицированного  $\text{Na}^+$ -дистеарилдиметиламмонийхлоридом органобентонита (ОБТ) на свойства вулканизованного 1,2-полибутадиенового каучука (СКД-СР), содержащего 68% 1,2-звеньев, и динамических термоэластопластов (ДТЭП) на основе СКД-СР и полиэтилена низкого давления марки 276-73 (ПЭНД).

С помощью виброреометрии были получены вулканизационные характеристики, из которых следует, что введение ОБТ повышает скорость вулканизации и сокращает время достижения оптимума.

Рентгеноструктурный анализ показал, что для ОБТ характерно наличие трех дифракционных отражений в интервале углов  $2\theta$  2-10°. При введении ОБТ в ПЭ и СКД-СР наблюдаются характерные пики ОБТ, смещенные в сторону меньших углов, в области от 3.15 нм до 4.01 нм. Согласно литературным данным это связано с увеличением межплоскостного расстояния, что обусловлено вхождением макромолекул в межслоевое пространство структуры ОБТ с образованием интеркалята.

Для ДТЭП, полученных методом высокоскоростного реакционного смещения, характерно увеличение модуля материала с введением ОБТ, что возможно связано с топохимическими процессами на поверхности ОБТ и более высокой степенью вулканизации каучука СКД-СР. Также наблюдается небольшое увеличение прочностных характеристик ДТЭП.

Двухфазность полученного ДТЭП подтверждается данными динамического механического анализа, полученными при разных частотах в интервале от -100 до 140°С. На спектре внутреннего трения проявляется два интенсивных пика: при  $T=-19,1^\circ\text{C}$  -  $\alpha$ -переход, соответствующий релаксационному переходу в каучуке от стеклообразного состояния в высокоэластическое; второй пик в области 120-125°С соответствует плавлению кристаллической части ПЭНД.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ ГК № 02.740.11.0143

## ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ГАЗОЖИДКОСТНЫХ РЕАКЦИЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ВЫСОКОКРАТНОЙ ПЕНЫ

Конюшенко В.П.

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Мурманская, 1,  
Киев, 02660, Украина, e-mail: konyushenko@pochta.ru*

Характерной особенностью асимметрических молекул органических соединений в поверхностных адсорбционных слоях является их ориентация относительно поверхности раздела фаз и повышенная концентрация по сравнению с концентрацией в объемной фазе. В данной работе принята попытка применения свойств поверхностных слоев в органическом синтезе.

В качестве объектов исследования выбраны известные реакции сопряженного хлорирования и аминирования ненасыщенных соединений (3-сульфолен, аллилтриметиламмоний-перхлората и стирола) в протонных растворителях. Реакции проводили в тонких пленках высокократной пены. В качестве дисперсионной среды использовали растворы ненасыщенных соединений в протонных растворителях. В качестве дисперсной фазы применяли реакционноспособные газы – хлор, аммиак или их смеси с воздухом или азотом. Выход продуктов реакции определяли хроматографически. Степень конверсии ненасыщенных соединений составляла 95-98 %. Реакции проводили в пенном реакторе, который работает по принципу генератора высокократной пены и обеспечивает кратность пены до 1500. Толщина пленок таких высокократных пен, в зависимости от степени дисперсности пены, по разным источникам<sup>1-2</sup>, составляет от нескольких десятков до тысячи ангстрем.

Установлено<sup>3</sup>, что при хлорировании ненасыщенных соединений в тонких пленках высокократной пены, образованной из водных растворов ненасыщенных соединений, выход хлоргидрина повышается на 15-20 %, тогда как выход побочного продукта – дихлорида, уменьшается в 10-15 раз. При аминировании 3-сульфолен в тонких пленках высокократной пены продолжительность реакции уменьшается на 2 порядка по сравнению с таковой в жидком аммиаке и в 10-15 раз по сравнению с продолжительностью аминирования в водном аммиаке. Выход целевого продукта, 3-аминотиолан-1,1-диоксида, возрастает на 15-18%. Предложенный способ проведения газожидкостных реакций в тонких пленках высокократной пены может быть применен в химической и биотехнологической промышленности.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М., Мир, 1979. – 568с.
2. Тихомиров В. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – М., Химия, 1983. – 263с.
3. Конюшенко В.П., Скубин В.К. Патент 2389725 РФ, 2010.

## ПОЛУЧЕНИЕ ВСПЕНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Корниенко П.В., Горелов Ю.П., Ширшин К.В., Луконин В.П.

*ФГУП «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», 606000, г. Дзержинск Нижегородской обл., e-mail: shirshin@niip.nnov.ru*

Благодаря ряду уникальных свойств вспененные полиметакрилимиды находят широкое применение в авиационной, космической технике, строительстве и ряде других областей. В России технология производства таких материалов отсутствует.

Целью исследования стала разработка технологии получения вспененных полиметакрилимидов на основе доступного сырья – акрилонитрила (АН) и метакриловой кислоты (МАК).

Получение вспененных полиметакрилимидов проводили в две стадии: на первой стадии синтезировали сополимеры МАК и АН, на второй – полученные сополимеры подвергали имидизации и вспениванию при повышенных температурах. В работе изучено влияние соотношения мономеров, температуры, типа и концентрации инициаторов на скорость реакции и состав сополимеров, а также влияние вспенивающих агентов и модифицирующих мономеров на свойства пенопласта.

Установлено, что близким к оптимальному является эквимольное соотношение нитрильных и кислотных звеньев в сополимере. Исследование влияния природы и концентрации вспенивающих агентов на структуру и свойства пенопласта показало, что использование трет-бутанола позволяет получать продукт с минимальным размером ячеек и с наиболее изотропной структурой, приводящих к повышению физико-механических свойств полиметакрилимидов. Получению продуктов с высокими прочностными характеристиками способствовало также введение в исходные мономерные смеси небольших количеств акриламида, аллилметакрилата, диметакрилата этиленгликоля и триаллилизотиоцианурата. Так, при использовании триаллилизотиоцианурата в количестве 0.01-0.05 % (от массы мономерной смеси) были достигнуты следующие значения прочностных характеристик пенопластов (плотность 0.10 – 0.12 г/см<sup>3</sup>): прочность при растяжении 4.0 – 5.0 МПа, напряжение сжатия при 10 % деформации 2.5 – 3.5 МПа. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что полученные пенопласты сохраняют стабильность до температуры 200 – 220 °С.

Представленные данные показывают, что синтезированные в работе вспененные полимерные продукты не уступают импортным аналогам.

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ КРИТЕРИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОСАЖ

**Коробко А.П.,<sup>а</sup> Милёхин Ю.М.,<sup>б</sup> Крашенинников С.В.,<sup>а</sup>  
Левакова И.В.,<sup>а</sup> Дрозд С.Н.,<sup>а</sup> Козлова Н.В.,<sup>а</sup> Бестужева Т.А.,<sup>б</sup>  
Шишов Н.Н.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»  
105064, Москва, ул. Воронцова поле, 10  
e-mail: korobko@nifhi.ru

<sup>б</sup>Федеральный центр двойных технологий «Союз»,  
140090, г. Дзержинский МО, ул. Академика Жукова, 42

Сажи (наносажи) оказывают специфическое каталитическое влияние на термическое разложение и горение энергетических материалов.<sup>1-2</sup>

Наряду с удельной поверхностью и структурностью важным параметром, определяющим эффективность саж, является структура скин-слоя их частиц. Количество наиболее активных мест (разупорядоченного **d** и аморфного **a** углерода) определяли методом комбинационного рассеяния (КР) света.<sup>3</sup> Метод позволяет определять также содержание графитоподобных нанокристаллитов **g**, возможных интеркалированных примесей **i**<sup>4</sup> и гори-горизонтальные размеры нанокристаллитов  $L_a$ .<sup>5</sup>

Результаты обработки спектров КР шести марок исследованных саж приведены в таблице ( $I_{tot}$  – суммарная интенсивность полос):

Марка сажи	Положение максимумов полос, см <sup>-1</sup>				Отношение интенсив- ностей $I_d/I_g$	$L_a$ , нм	$I_a/I_{tot}$	$I_d/I_{tot}$	$(I_a+I_d)/I_{tot}$
	<b>d</b> пик	<b>a</b> пик	<b>g</b> пик	<b>i</b> пик					
A144-Э	1363	1540	1601	-	2.29	1.90	0.136	0.601	0.737
П236-Э	1352	1542	1595	1469	2.42	1.80	0.157	0.581	0.738
П367-Э	1354	1535	1589	1473	2.36	1.84	0.101	0.621	0.722
П267-Э	1354	1526	1588	1496	2.38	1.82	0.105	0.572	0.677
П324	1348	1521	1590	-	2.04	2.13	0.193	0.542	0.735
Гермокс 277-ХИТ	1348	1544	1593	-	3.04	1.43	0.229	0.579	0.808

Доля аморфного и разупорядоченного углерода (краев нанокристаллов, нанотрещин) в скин-слое  $(I_a+I_d)/I_{tot}$  изученных саж колеблется от 68 до 81%. Имеется корреляция между параметром  $(I_a+I_d)/I_{tot}$  и эффективностью саж: их усиливающей способностью и каталитической активностью.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Prectel R.F. *AIAA Journal*, 1965, **3**, No 2, 346.
2. Лурье Б.А., Ляньшен Ч. *Физика горения и взрыва*, 2000, **36**, №5, 63.
3. Zerda T.W., Xu W., Yuang H., Gerspacher M. *Rubber Chem. Technol.*, 1998, **71**, 26.
4. Рассеяние света в твердых телах. Выпуск III. Ред. М. Кардона, Г. Гюнте-родт. – М.: Мир, 1985. – 312 с.
5. Tuinstra F., Koenig J.L. *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 1126.

## МИРОВЫЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ РЕСУРСЫ И РАЗВИТИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

**Королева Л.М., Мизинцева М.Ф.**

*Учреждение Российской Академии наук Всероссийский институт научной и технической информации (ВИНИТИ РАН) e-mail: lkorol@viniti.ru, mfmizin@viniti.ru*

Одно из главных стратегических направлений развития химии XXI века – исследование молекулярной и надмолекулярной организации веществ. Современные достижения в области супрамолекулярной химии и, в частности, в конструировании новых типов молекул-хозяев для распознавания, связывания и превращения разнообразных по химической природе молекул-гостей, открывают новый этап эволюции химической науки и химического синтеза. Супрамолекулярная химия позволяет проводить реакционное взаимодействие в «молекулярной колбе» (molecular flask), т.е. в масштабе, сравнимом с размерами реагентов (типичные нанометровые размеры). В этом случае размеры, форма и свойства сосуда являются параметрами, оказывающими решающее влияние на реакционную способность и свойства содержащихся в нем молекул, а, следовательно, на направление реакции и получаемые продукты. Такие возможности способствуют дальнейшему развитию этого направления супрамолекулярной химии для разработки эффективных методов направленного синтеза веществ с заданными свойствами.

В докладе представлена стратегия информационного поиска по данному направлению исследований на основе анализа Российских и мировых информационных ресурсов. Фрагмент распределения публикаций в ведущих периодических изданиях по данной теме за 2001 – 2010 гг. приведен в таблице (поиск в БД Scopus):

№ п/п	Наименование журнала	Количество публикаций
<b>Всего найдено публикаций</b>		<b>877, из них:</b>
1.	Angewandte Chemie (International Edition)	124
2.	Chemistry: A European Journal	121
3.	Journal of the American Chemical Society	96
4.	Chemical Communications	49
5.	Journal of Organic Chemistry	36
6.	Supramolecular Chemistry	26
Остальные 50% публикаций содержатся более чем в 40 источниках информации		

Приведены основные источники информации, их распределение по странам и языкам, возможности Интернет-ресурсов для информационного обеспечения данной проблемы. Публикация является основным источником информации и способом представления результатов научных исследований.

## СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО НИТРОВАНИЯ НА ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ

**Коскин А.П., Ведягин А.А., Мишаков И.В., Носков А.С.**

*Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Россия, 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, д.5. E-mail: koskin@catalysis.ru*

Синтез ароматических нитросоединений – крупнотоннажный промышленный процесс, однако утилизация сернокислотных смесей (катализатор процесса нитрования) является сложной экологической проблемой. Альтернативой стандартному промышленному процессу может рассматриваться метод газофазного нитрования бензола. Представленная работа посвящена разработке катализатора газофазного нитрования.

Образцы сульфатированного полифторполимера, нанесенного на углеродные графитоподобные материалы (Сибунит, КВУ) и углеродные кислотные материалы (ACS, приготовлены, согласно [3]), были исследованы в газофазной реакции нитрования бензола. Цеолит H-ZSM-5 был использован как образец сравнения. Методики каталитических экспериментов и анализ реакционной смеси описаны ранее [4].

Предварительно был изучен исходный образец Nafion-H. Несмотря на высокий выход нитробензола (НБ) активность катализатора достаточно быстро снижалась. Полимер-углеродные композиты были синтезированы методом осаждения сульфатированного полимера из изопропанол-водного раствора. Полученные образцы нанесенного полифторполимера на углеродные носители Сибунит ( $S=220 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и КВУ ( $S=324 \text{ м}^2/\text{г}$ ) с загрузкой полифторированной кислоты 33 вес.% показали меньший выход НБ, но были более устойчивы к процессам дезактивации. Наиболее активными и стабильными катализаторами оказались образцы Nafion-H/ACS.

Полученные результаты указывают на перспективность применения нанесенных сульфатированных полифторполимеров в качестве катализаторов газофазного нитрования бензола.

### ЛИТЕРАТУРА

1. O.V. Bahvalov, Chemistry for Sustainable Development, 2003, **11**, 439.
2. S. Suzuki, K. Tohmori, Y. Ono, ChemLett., 747 (1986)
3. M.Hara, T.Yoshida, A.Takagaki, T.Takata, J.N.Kondo, S.Hayashi, K.Domen. Angew.Chem. Int. Ed. 2004, **43**, 2955-2958.
4. Коскин А.П., Ведягин А.А., Мишаков И.В., Носков А.С. Сб. трудов всеросс. конф. «Химия под знаком «Сигма». Омск. 2010. С. 106.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

## ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИКИ ЖИДКИХ ПСЕВДОМЕМБРАН В СИСТЕМАХ СМЕСИТЕЛЬНО-ОТСТОЙНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ

Костанян А.Е.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ,  
Ленинский проспект 31, Москва 119991, e-mail: kost@igic.ras.ru*

Анализ массообмена в трехфазной системе при различных схемах контактирования фаз показал, что эмульсионные мембраны и пленочная пертракция имеют преимущества перед обычными сопряженными процессами экстракции и реэкстракции лишь в тех случаях, когда массоперенос в системе лимитируется стадией экстракции. Поддерживаемые жидкие мембраны обеспечивают более высокую эффективность экстракции. Технические трудности применения поддерживаемых жидких мембран привели к созданию техники жидких псевдомембран, отличающихся подвижностью транспортной среды - мембранная фаза последовательно контактирует с отдающей и принимающей фазами, циркулируя между камерами экстракции и реэкстракции в каждой разделительной ступени<sup>1,2</sup>.

Проведены экспериментальные исследования на лабораторных и опытных установках фирмы Байер в Германии. На лабораторной установке, состоящей из 8 стеклянных цилиндрических смесительно-отстойных аппаратов (объем смесителя 50мл, объем отстойника 200мл) проведены эксперименты со стандартной экстракционной системой вода – ацетон – толуол при двух схемах обвязки ступеней: с внутренней (между ступенями экстракции и реэкстракции) и внешней (поток экстрагента сперва проходит через все ступени экстракции, потом – реэкстракции) циркулирующей экстрагента. Эффективность первого варианта (схема жидких псевдомембран) оказалась примерно в два раза выше второго варианта.

На опытной установке, включающей 6 – 7 ступеней экстракции, 3 ступени промывки и 2 ступени реэкстракции, на технологических растворах производства кобальта исследованы различные схемы обвязки ступеней на стадии очистки кобальта от никеля. Показано, что применения техники жидких псевдомембран позволяет увеличить производительность установки на 20 – 30%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kostanyan A.E. Euro Patent 0 858 363. 1998.

2. Kostanyan A.E. US Patent 6,143,178. 2000.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00188).

## ПОЛИСИЛОКСАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИМИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

**Костылева Е.И., Рыбкина Т.И., Копылов В.М.**

*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета  
им. Д.И. Менделеева, 301665, г. Новомосковск, Тульской обл., ул. Дружбы, д.8,  
e-mail: ike08@mail.ru*

Введение соединений s,d,f – элементов в полиорганосилоксаны и композиции на их основе приводит к повышению термоокислительной устойчивости последних. Однако, в связи с плохой совместимостью соединений s,d,f – элементов с полиорганосилоксанами возникает необходимость синтеза кремнийорганических производных данных элементов. С целью получения растворимых в органосилоксанах соединений проведены исследования процесса гидросилилирования ацетилацетонатов Be, Mg, Ca, Ba, Zn, Co, Ni, Cr, Fe, Ce, Sm, Er моно-, ди- и полифункциональными органогидридсилоксанами ((Me<sub>3</sub>SiO)<sub>2</sub>SiMeH, HMe<sub>2</sub>SiO(Me<sub>2</sub>SiO)<sub>6</sub>SiMe<sub>2</sub>H, Me<sub>3</sub>SiO(MeHSiO)<sub>50</sub>SiMe<sub>3</sub>) по кратным связям ацетилацетонатного фрагмента и выявления закономерностей процесса гидридного присоединения.

Основные закономерности протекания реакции гидросилилирования были изучены на примере взаимодействия мономерного кремнийгидрида – гептаметилтрисилоксана и ацетилацетоната цинка (Zn(O<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>) методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного, элементного анализов, совмещенного ДТГА.

Присоединение ≡Si-H групп гидридоорганосилоксанов при взаимодействии с ацетилацетонатными группами Zn(O<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> протекает по карбонильной группе >C=O, по сопряженной системе >C=C-C=O, по двойной связи >C=C< в зависимости от исходного соотношения реагентов. В результате получены соединения, растворимые в органических растворителях и органосилоксанах. Наличие металла в них подтверждено элементным анализом, который хорошо согласуется с данными РФА. Синтезированные продукты представляют собой жидкости, вязкие жидкости и твердые вещества окрашенные в различные цвета, в зависимости от металла входящего в состав.

Полученные соединения использованы для модификации полидиметилсилоксановых жидкостей типа ПМС и низкомолекулярных диметилсилоксановых каучуков при концентрации модификатора, соответствующей содержанию металла 7·10<sup>-3</sup>-7·10<sup>-4</sup> г-ат металла/кг полидиметилсилоксана. Выявлено, что наиболее эффективными являются соединения Be, Ce, Er, Sm.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕТОДОМ РФА СИ НАНЕСЁННЫХ Ag-КАТАЛИЗАТОРОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО ТЕРМОСИНТЕЗА (ИПТ)

**Котолевич Ю.С.<sup>1</sup>, Шарафутдинов М.Р.<sup>2</sup>, Цырульников П.Г.<sup>1</sup>,  
Гончаров В.Б.<sup>3</sup>, Низовский А.И.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ИППУ СО РАН 644040 г. Омск-40, ул. Нефтезаводская, 54

<sup>2</sup>ИХТТМ СО РАН 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

<sup>3</sup>ИК СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5  
fokina\_ys@ihcp.oscsbras.ru

Импульсный поверхностный термосинтез (ИПТ) – новый разрабатываемый в ИППУ СО РАН метод приготовления катализаторов, основанный на кратковременном тепловом воздействии на носитель с нанесёнными предшественниками активных компонентов при его перемещении через узкую высокотемпературную область. При этом время контакта составляет от 0.1 до 30 мин., а температура синтеза может достигать 800°C. С помощью ИПТ были приготовлены образцы, содержащие 5% масс. Ag. В качестве предшественников использовали водные растворы  $\text{AgNO}_3$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ,  $\text{AgCH}_3\text{COO}$ , а также смесь  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$  и  $\text{AgCH}_3\text{COO}$  при молярном соотношении 1:1; промотор серебра – Cs, нанесённый из раствора  $\text{CsNO}_3$ , мольное соотношение  $\text{Ag}:\text{Cs}=164:1$ ; топливная добавка на носителе для ИПТ – глюкоза (Г), мольное соотношение  $\text{Ag}:\text{Г}=1:2.5$ ; носитель – стеклоткань (СТ) ажурного плетения, содержащая  $\text{ZrO}_2$ . При ИПТ на различном расстоянии от температурного максимума протекают химические, физические и физико-химические процессы. Поэтому наблюдающийся при ИПТ температурный фронт состоит из ряда зон, каждая из которых имеет определенную протяженность. Для изучения формирования катализаторов Ag/СТ непосредственно при ИПТ применяли РФА метод с использованием синхротронного излучения, методика приведена ранее<sup>1</sup>. По полученным данным оценили изменения фазового состава предшественников и размеров ОКР частиц Ag в температурном фронте.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Котолевич Ю.С., Цырульников П.Г., Шарафутдинов М.Р., Мироненко О.О., Низовский А.И., Гончаров В.Б. Известия ВУЗов. Физика. 54, 1/2, 370 (2010).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 10-03-00451 а.

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХИНОННЫХ ГРУПП ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА НА ВЯЗКОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ ИМ ГЕЛЕВЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

**Кохановская О.А., Раздьяконова Г.И.**

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, 644040, Омск, Нефтезаводская, 54,  
e-mail: Kokhanovskaya@ihpp.oscsbras.ru*

Наполненные полимерные гелевые матрицы (НГГ) являются весьма перспективными материалами в нефтедобывающей промышленности, в частности для изоляции нефтяных скважин и очистки трубопроводов.<sup>1</sup> Водоизолирующие экраны (НГГ на основе водорастворимых полимеров с бентонитовой глиной) позволяют существенно увеличить нефтеотдачу,<sup>2-3</sup> однако обладают недостаточной гидрофобностью для качественного отделения воды от нефти и малой прочностью для их продолжительной эксплуатации. Применение в качестве таких экранов криогелей на основе поливинилового спирта (ПВС), наполненных частично гидрофилизированным техническим углеродом решит обе проблемы.

В качестве объектов исследования использовались гелевые матрицы на основе ПВС, наполненные техническим углеродом П514 концентрацией 5% с различным содержанием хинонных групп на его поверхности, которое получали модификацией наполнителя водными растворами п-хинона концентрацией 0,2-0,5 мг-экв/г. Содержание хинонных групп на поверхности наполнителя определяли титриметрическим методом.<sup>4</sup>

Оказалось, что увеличение вязкости НГГ пропорционально росту содержания хинонных групп наполнителя, что связано с водородным связыванием макромолекул ПВС по дополнительным хинонным группам на поверхности дисперсного углерода.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Труфакина Л.М. Клеи. Герметики. Технология, 2007, 6, 25.
2. Ибрагимов Л.Х, Мищенко И.Т., Челоянц Д.К. Интенсификация добычи нефти. – М.: Наука, 2000. – 414 с.
3. Усов С.В, Гень О.П., Рябоконт С.А. [и др.]. Нефтяное хозяйство, 1991, 7, 42.
4. Кохановская О.А. Матер. 1-й Всероссийская научная конференция « Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», 11-16 октября 2009, Новосибирск, 200.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ КРАХМАЛА, КЛЕЙСТЕРИЗОВАННЫХ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ-ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Кочкина Н.Е., Гущина Т.В., Хохлова Ю.В., Падохин В.А.**

*Учреждение РАН Институт химии растворов РАН, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1, var@isc-ras.ru*

Методом ротационной вискозиметрии изучены реологические свойства 5%-ных клейстеризованных дисперсий кукурузного крахмала, полученных в бидистилляте и в 0.1 М растворах солей-электролитов:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Для анализа кривых течения образцов использована обобщенная модель Кэссона [1].

Установлено, что значения эффективной вязкости ( $\eta_{\text{эф}}$ ) и предельного напряжения сдвига ( $\tau_c$ ), характеризующего степень агрегации системы, для крахмальных дисперсий в растворах солей  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{CuSO}_4$  выше, а в растворах солей  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ниже в сравнении со значениями  $\eta_{\text{эф}}$  и  $\tau_c$  водных клейстеризованных дисперсий крахмала.

Методом лазерной дифракции показано, что все исследованные соли в указанной концентрации не влияют на набухание крахмальных зерен в ходе приготовления клейстеризованных дисперсий биополимера.

Наложение высокоскоростных сдвиговых воздействий на изученные системы, приводит к снижению значений  $\eta_{\text{эф}}$  и  $\tau_c$ . Вместе с тем, характер влияния солей на реологические характеристики образцов сохраняется и после механической обработки.

Сделано предположение о том, что основной причиной изменения реологических свойств крахмальных дисперсий под действием изученных солей является комплексообразование ионов металлов с гидроксильными группами макромолекул биополимера. Данный процесс, по-видимому, протекает по разным механизмам в растворах солей переходных и непереходных металлов. В растворах  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{CuSO}_4$  образуемые комплексы, усиливают структурирование клейстеризованных дисперсий крахмала, вероятно, за счет сшивки соседних макромолекул. В растворах солей Na взаимодействие гидроксильных групп биополимера с ионом металла снижает возможность образования межмолекулярных водородных связей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н., Новоселова Н.В., Матвеевко В.Н. *Вест. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*, 2006, Т.47, №6, 387-392.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 09-08-01172 и № 09-08-97587-р\_центр\_а.

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ  
АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ  
И ЦИКЛОГЕКСИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
ДО ГИДРОПЕРОКСИДОВ**

**Кошель Г.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Иванова А.А.,  
Смирнова Е.В.**

*Ярославский государственный технический университет, 150023,  
Ярославль, Московский пр., 88. E-mail: koshelgn&yustu.ru*

Разработаны научные и прикладные аспекты интенсификации процессов жидкофазного окисления алкил- и циклогексилароматических углеводородов до гидропероксидов. Установлено, что при использовании в качестве катализатора *N*-гидроксифталимида и его производных скорость окисления при температуре 120-130 °С этилбензола и изопропилбензола возрастают в 1,5-2,0 раза при селективности образования гидропероксидов этих углеводородов 90-95 %. В этих условиях без изменения существующей технологии процесса удается снизить себестоимость получения фенола («кумольный процесс»), оксида пропилена и стирола («Халкон процесс») на 25-30 %.

Наряду с усовершенствованием выше указанных производств ведется разработка альтернативных процессов получения крупнотоннажных продуктов органического и нефтехимического синтеза, таких как: крезолов и ксиленолов, а также фенола и циклогексанона на основе жидкофазного окисления метильных и циклогексильных производных бензола и изопропилбензола с использованием фталимидного катализа.

Рассмотрены и обсуждены вопросы кинетики и механизмы этих процессов.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

**Кравец Л.И.,<sup>а</sup> Дмитриев С.Н.,<sup>а</sup> Satulu V.,<sup>б</sup> Mitu B.,<sup>б</sup> Dinescu G.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций  
им. Г.Н. Флерова, ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Россия  
kravets@lnr.jinr.ru

<sup>б</sup>National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Atomistilor  
Str. 111, 77125 Magurele, Bucharest, Romania

В работе сообщается о способе получения полимерных ‘diode-like’ мембран, обладающих асимметрией проводимости – выпрямляющим эффектом, сходным с p-n переходом в полупроводниках. Для образования ‘diode-like’ мембран на одну из сторон пористой подложки осадили полупроницаемый слой полимера, который получали полимеризацией органических мономеров в плазме. В качестве пористой подложки использовали полиэтилентерефталатную трековую мембрану толщиной 10.0 мкм с эффективным диаметром пор 130 нм (плотность пор  $10^9 \text{ см}^{-2}$ ), которую получали облучением полимерной пленки ускоренными на циклотроне У-300 ионами криптона с энергией  $\sim 1$  МэВ/нуклон с последующей физико-химической обработкой по стандартной методике. Осаждение полимера на поверхность мембраны проводили в плазме ВЧ-разряда (13.56 МГц). В качестве мономеров применяли пиррол и ацетилен. Измерение вольт-амперных характеристик мембран проводили на постоянном токе в диапазоне от  $-1$  до  $+1$  В при помощи потенциостата ‘Elins P-8S’ (Россия), управляемого компьютером. Скорость сканирования составляла 50 мВ/с. Для измерений была использована двухкамерная ячейка с Ag/AgCl электродами, содержащая водный раствор хлористого калия одинаковой концентрации справа и слева от мембраны. Показано, что появление ‘diode-like’ свойств у композитных мембран обусловлено существенным уменьшением диаметра пор в слое полимера, осажденном в плазме, приводящем к изменению геометрии пор, а также существованием межфазной границы раздела между исходной мембраной и слоем плазмополимеризованного полимера, имеющих в поверхностном слое антиполярные функциональные группы или различную концентрацию карбоксильных групп. Мембраны подобного типа могут быть использованы при создании химических и биохимических сенсоров.

## ХЛОРИД АММОНИЯ – УДОБНЫЙ ХЛОРИРУЮЩИЙ АГЕНТ

Крайденко Р.И.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634034, г. Томск, пр. Ленина, 30  
e-mail: kraydenko@tpu.ru*

Хлорид аммония при нормальных условиях твёрдое неагрессивное вещество, не представляет экологической опасности и реализуется на мировом рынке, как отход некоторых химических производств по цене около 200 долл/т. При температуре выше 338 °С хлорид аммония разлагается на газообразные аммиак и хлороводород. Уже при 300 °С, давление паров хлорида аммония над твёрдым веществом достигает 0,3 атм. Возгон, при остывании вновь десублимируется в кристаллический хлорид аммония. Таким образом, существует достаточно узкий рабочий интервал (300 – 340 °С) при котором хлорид аммония из инертного вещества превращается в сильный хлорирующий агент. Выше 340 °С осуществлять хлорирование не рекомендуется вследствие интенсивного разложения хлорида аммония, при этом скорость разложения значительно превышает скорость химических реакций и происходит нецелевой расход реагента вследствие его сублимационных потерь. Хлорирующие свойства хлорида аммония обусловлены различием скоростей диффузии хлоридного и аммиачного аддукта возгона. С технологической точки зрения, хлорирование сырья хлоридом аммония осуществляется шихтованием и нагреванием при температуре 300 – 340 °С в барабанной вращающейся печи. В результате ценные компоненты рудного сырья переходят в хлориды, которые подвергаются водному выщелачиванию (в случае хлорирования цветных металлов: меди, никеля, цинка марганца и др.) или возгоняются (в случае необходимости отделения трихлорида железа). Пустая порода (кремнезём и глинозём) с хлоридом аммония не взаимодействуют. Таким образом, достаточно простой технологической операцией производится хлорирование руды или концентрата, выделение из него необходимой фракции хлоридов металлов, отброс хвостов пустой породы. Дальнейшее разделение хлоридов и их аффинаж достаточно изучен и широко используются в химической промышленности. Хлораммонийная переработка руд и концентратов цветных металлов позволяет, без применения физического обогащения и пирометаллургии, в одну стадию выделить хлориды или гидроксиды металлов. Производство металла из химически чистого хлорида или гидроксида также не представляет сложности. Важным экономическим преимуществом использование хлорида аммония является возможность его регенерации.

## СОРБЦИЯ U(VI) НА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДАХ Mg, Al И Nd ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

**Красавина Е.П., Кулюхин С.А., Гредина И.В., Мизина Л.В.**

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

*119991, Москва, Ленинский просп., 31, E-mail: kulyukhin@icp.rssi.ru*

В работе исследована сорбция U(VI) на слоистых двойных гидроксидах (СДГ) Mg, Al и Nd, а также слоистых двойных оксидах (СДО) Mg и Al из водных растворов различного состава. В результате изучения сорбции карбонатных комплексов  $\text{UO}_2^{2+}$  на СДО-Mg-Al из водного раствора установлено, что  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  слабо захватывается СДГ-Mg-Al, образующейся при контакте СДО-Mg-Al с водой. При этом  $K_d$  для U(VI) уменьшается с увеличением концентрации урана в растворе. Для  $3.3 \cdot 10^{-3}$  моль/л растворов  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  через 24 ч контакта твердой и жидкой фаз значения коэффициентов распределения не превышают 1.0 мг/мл при  $V/m = 50$ . Установлено, что U(VI) плохо сорбируется на СДГ-Mg-Al- $\text{NO}_3$  из водных нитратных растворов. Величина  $K_d$  для U(VI) не превышает значения 1.0 мг/мл при времени контакта твердой и жидкой фаз 24 ч и  $V/m = 50$ . В то же время U(VI) эффективно сорбируется на СДГ-Mg-Al и СДГ-Mg-Nd с  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  в межслоевом пространстве из  $10^{-3}$  моль/л водных растворов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Через 15 мин контакта твердой и жидкой фаз значения  $K_d$  для U(VI) составляют величину  $>5 \cdot 10^3$  мл/г. С увеличением концентрации  $\text{UO}_2^{2+}$  до  $10^{-1}$  моль/л  $K_d$  для U(VI) существенно снижается и составляет величину  $<25$  мл/г, однако возрастают до  $\sim 150$  мл/г при увеличении времени контакта твердой и жидкой фаз до 24 ч. Исследовано влияние ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , а также pH исходного раствора на сорбцию U(VI) из водных растворов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  на СДГ-Mg-Al- $\text{CO}_3$ .

Работа поддержана Советом по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (грант НШ-6692.2010.3).

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПИРОФОСФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ СПЛАВОМ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМ

**Красиков А.В. Первухина М. С.**

*ФГУП ЦНИ КМ «Прометей», 191015, СПб, ул. Шпалерная д. 49.  
victorm@crism.ru*

Электрохимические сплавы никель-вольфрам обладают близкими механическими и коррозионными свойствами к хромовым покрытиям. Вместе с тем, процесс нанесения покрытий никель-вольфрам экологически более безопасен и энергетически более экономичен, поэтому нанесение сплавов никель-вольфрам является потенциальной альтернативой гальваническому шестивалентному хромированию. Кроме того, есть основания полагать, что покрытия из сплава никель-вольфрам способны защищать стальные изделия от воздействия сероводорода, в том числе трубы и нефтехимические аппараты.

Целью настоящей работы было определить условия получения качественных покрытий сплавом никель-вольфрам из пирофосфатного электролита.

В работе изучены кислотно-основные равновесия в электролите и определен диапазон рН его стабильного существования. Исследовано влияние соотношения концентраций ионов металлов в электролите на состав сплава и выход по току при различных плотностях тока и величинах рН, а также на микротвердость покрытий. Исследовано влияние величины рН и плотности тока на структуру сплава никель-вольфрам. Показано, что в большинстве случаев сплав состоит из нанокристаллической фазы твердого раствора вольфрама в ГЦК никеле, и лишь в ряде случаев в покрытиях обнаруживается примесная фаза. Полученный результат согласуется с литературными данными<sup>1</sup>.

На основании полученных данных выбран состав электролита и плотность тока для получения твердых покрытий никель-вольфрам с высоким выходом по току. Получены покрытия с микротвердостью 5000 – 7000 МПа с выходом по току более 60 %. В настоящее время ведутся работы по исследованию устойчивости покрытий из сплава никель-вольфрам к воздействию сероводорода.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Особенности электроосаждения сплава никель молибден на сетчатый катод / Александрова Г.С., Варыпаев В.Н.// Журнал прикл. химии, 1981. – т. 54, № 7. – С. 1849-1851.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ МЕТАНА В ХЛОРЕ

Краснощёков А.В.,<sup>а</sup> Кузнецова А.О.,<sup>б</sup> Ермаков А.И.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>ООО «Терси-М», 603146, Нижний Новгород, ул. Провианская 47

<sup>б</sup>Новомосковский институт Российского химико-технологического университета  
им. Д.И. Менделеева, 301650, Новомосковск, ул. Дружбы 8, e-mail:  
aermakov.oinh@nirhtu.ru

Взаимодействие метана с хлором при температуре до 1000 °С и давлении до 0,02 МПа по специальной технологии<sup>1</sup> обеспечивает получение ультрадисперсного углерода с высоким уровнем стабильности гранулометрического размера в диапазоне 20 ÷ 30 нм и эффективной удельной поверхностью не менее 500 м<sup>2</sup>/г.

Для нахождения способа регулирования структуры образующихся аллотропных модификаций углерода, уменьшения выхода токсичных низкомолекулярных хлоруглеводородов и др. соединений проведен термодинамический анализ реакций их образования. Квантово-химическими расчетами и на основании имеющихся отдельных экспериментальных данных определены и сопоставлены энергии Гиббса конкурирующих реакций образования промежуточных продуктов и конечных углеродных структур в интервале температур от 25 до 1000 °С. Установлены термодинамически вероятные основные каналы образования кластеров углерода алмазо-, графено-, графито-, карбино-, фуллерено- подобных и других структур. Показана большая вероятность образования хлорированных производных перечисленных углеродных структур. Сопоставлена термодинамическая устойчивость кластеров углерода и хлорированных кластеров углерода разнообразной пространственной структуры.

Расчеты температуры разложения таких соединений в зависимости от структуры углеродного скелета и степени его хлорирования позволили выбрать технологические режимы процесса, способствующие изменению состава углеродного материала.

Расчитанные каналы образования и предсказанные температуры разложения токсичных низкомолекулярных полихлорированных углеводородов определяют параметры технологического режима, уменьшающие их выход.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Краснощёков А.В. Способ получения наноуглерода. Заявка: Пат. № 201014706. RU (2010.02).

## ОПИСАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НАНОКОМПОЗИТОВ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИЭФИРУРЕТАН/НАНОАЛМАЗЫ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛЕЙ НЕ-ГАУССОВЫХ СЕТОК

**Крашенинников С.В.,<sup>а</sup> Коробко А.П.,<sup>а</sup> Милёхин Ю.М.,<sup>б</sup>  
Левакова И.В.,<sup>а</sup> Дрозд С.Н.,<sup>а</sup> Бестужева Т.А.,<sup>б</sup> Шишов Н.Н.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»  
105064, Москва, ул. Воронцово поле, 10  
e-mail: korobko@nifhi.ru

<sup>б</sup>Федеральный центр двойных технологий «Союз»,  
140090, г. Дзержинский МО, ул. Академика Жукова, 42

Модифицирование связующих на основе пластифицированных редкосшитых полиэфируретановых каучуков нанозалмазами детонационного синтеза (УДА) представляет собой эффективный способ повышения их механических характеристик.<sup>1</sup> Механическое поведение эластомеров, как правило, не описывается классической статистической теорией высокоэластичности (Гауссовой статистикой), а является более сложным.

Целью настоящей работы является анализ деформационного поведения нанокмпозитов на основе полиэфируретанового связующего и термообработанных УДА (ТО УДА) в условиях одноосного растяжения с помощью моделей не-Гауссовой статистики высокоэластичности.

Основные результаты приведены в таблице:

Содержание ТО УДА, масс. %	Модель Arruda-Boyce <sup>2</sup>		Модель Edwards-Vilgis <sup>3</sup>		
	$\mu_0$ , МПа	$N_s$	$N_{skT}$ , МПа	$N_{ckT}$ , МПа	$\alpha$
-	0.0351	173.06	0.0266	0.0309	0.073
0.15	0.0363	125.0	0.0220	0.0330	0.064
0.25	0.0374	115.14	0.0179	0.0346	0.057
0.35	0.0380	75.0	0.0200	0.0353	0.060
0.50	0.0392	65.0	0.0211	0.0364	0.063

Анализ кривых одноосного растяжения синтезированных композитов в рамках двух моделей (восьми-цепной сеточной модели и модели лабильных связей) свидетельствует о значительном вкладе в механический отклик стабильных связей, образуемых физическими зацеплениями.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Коробко А.П., Милёхин Ю.М., Крашенинников С.В., Шишов Н.Н., Левакова И.В., Чвалун С.Н., Озерина Л.А., Бестужева Т.А., Дрозд С.Н., Бутенко Е.А. *Высокомолек. соед. А*, 2004, **46**, № 9, 1558.
2. Arruda T.M., Boyce M.C. *J. Mech. Phys. Solids*, 1993, **41**, 389.
3. Edwards S.F., Vilgis Th.A. *Polymer*, 1986, **27**, 483.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТВЕРДЕНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ ГРАНУЛИРОВАННОГО МАГНЕЗИАЛЬНО-СИЛИКАТНОГО РЕАГЕНТА

**Кременецкая И.П., Гуревич Б.И., Иванова Т.К.**

*Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, 184209 г. Апатиты Мурманской обл., ул. Ферсмана, 26а, Академгородок, e-mail: kremen@chemy.kolasc.net.ru*

Применение магнезиально-силикатного реагента на основе серпентиновых минералов [1] для очистки растворов с концентрацией тяжелых металлов порядка  $10^{-3}$  -  $10^{-1}$  моль·л<sup>-1</sup> предполагает разработку насыпного фильтра с загрузкой реагента в виде гранул. Исходный реагент, содержащий в качестве активных фаз оксиды магния и кремния, затворяли водой. Выполнено сравнение прочности образцов, полученных в результате твердения во влажной среде, в воде и в растворе сульфатов меди и никеля с концентрацией 25 мг·л<sup>-1</sup>. Во всех случаях прочность образцов является достаточной для использования гранул в насыпном фильтре.

С увеличением продолжительности твердения прочность образцов увеличивается (таблица). Существенное влияние на прочность оказывает агрессивность среды твердения – чем выше агрессивность, тем ниже прочность. Специальными опытами показано, что при взаимодействии реагента с растворами наблюдается преимущественное выщелачивание магния. Например, через 30 суток степень выщелачивания магния в воде составляет 10%. Указанный процесс снижает содержание в композиции магнезиально-силикатного вяжущего, и, как следствие, прочности материала.

*Таблица.* Влияние продолжительности твердения в различных средах на прочность образцов

Маркировка	Вид хранения	Прочность при сжатии через...сут, МПа							
		7	14	28	40	60	80	100	200
К-4	вл. среда	2.9	4.4	4.6	5.0	5.2	5.6	5.7	5.4
К-5	вода	2.9	3.2	3.5	3.9	4.2	4.6	4.6	4.6
К-6	раствор	2.9	2.8	3.4	3.6	4.1	4.0	4.2	3.9

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кременецкая И.П., Корытная О.П., Васильева Т.Н. Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение, 2008, **4**, 33.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект 10-05-98804 п\_север\_а.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЙ В СИСТЕМАХ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ )

**Кремлёва Ю.А., Андреев П.О.**

*ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет» 625003 г.Тюмень  
ул.Семакова 10 julia11187@list.ru*

Фазообразования в ряду редкоземельных элементов (РЗЭ) постоянно трансформируется, что коррелирует электронному строению РЗЭ. Весь ряд РЗЭ условно можно разделить на три группы систем с различным характером плавления.

Первую группу составляют системы  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ). В системах образуется соединение  $\text{CuLnS}_2$ . Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии и плавится конгруэнтно. В системах увеличивается протяженность твердого раствора на основе  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Обнаруженное увеличение теплоты растворения  $\text{CuLnS}_2$  в  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$  и смещение границ твердого раствора на основе  $\text{Cu}_2\text{S}$  в сторону  $\text{CuLnS}_2$  приводят к разрыву по горизонтали области гомогенности на основе  $\text{Cu}_2\text{S}$  и образованию новой промежуточной фазы бертоллидного типа между  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{CuLnS}_2$ , что наблюдается в системах с Sm.

Ко второй группе отнесены  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ). В системах образуются два соединения:  $\text{CuLnS}_2$  и фаза  $\text{C}_0$ , которая проявляет сродство с гексагональной структурой  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$  и гексагональной структурой фазы  $\text{Cu}_3\text{ErS}_3$ .  $\text{CuLnS}_2$  изоструктурно изоформульным соединениям с участием La – Nd. Образующаяся область твердого раствора – фаза  $\text{C}_0$ , имеет иррациональный максимум плавления.

Концентрационные и температурные интервалы существования фазы  $\text{CuLnS}_3$  согласуются с закономерным изменением условий существования фазы  $\text{C}_0$ . На участке Tb – Dy меняется структура соединений  $\text{CuLnS}_2$ , характер их термической устойчивости в ряду РЗЭ.

Третью группу составляют системы  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$ ). В системах образуется две тройные фазы  $\text{Cu}_3\text{LnS}_3$  и  $\text{CuLnS}_2$ , существующие в виде трех полиморфных модификаций. Низкотемпературная  $\alpha\text{-CuLnS}_2$  ромбической сингонии, среднетемпературная модификация  $\beta\text{-CuLnS}_2$  тетрагональной сингонии, высокотемпературная  $\gamma\text{-CuLnS}_2$  кубической. Изменяется и физико-химическая природа фаз. Фазы  $\text{CuLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$ ) дальтонидного типа. Высокотемпературные модификации фаз  $\text{CuDyS}_2$ ,  $\text{CuErS}_2$  существуют в виде областей твердых растворов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК П 646.

## ВЛИЯНИЕ ПОРЯДКА ВВЕДЕНИЯ РЕАГЕНТОВ В РЕАКТОР НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СМЕШАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЁМА И ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ

**Кривцов И.В., Авдин В.В.**

*Южно-Уральский государственный университет,  
454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76,  
e-mail: zapasoul@gmail.com*

Смешанные гели получали введением раствора оксихлорида циркония в раствор метасиликата натрия (КЦ) и раствора метасиликата натрия в раствор оксихлорида циркония (ЦК). рН синтеза меняли в интервале 4–11, мольное соотношение Si/Zr составляло 1/1. Индивидуальные гели получали в тех же условиях при рН 6 и 7 для силикагелей (К) и рН 4, 6, 8, 10 для цирконогелей (Ц). Образцы сушили до постоянной массы.

Удельная поверхность гелей КЦ более чем на порядок выше, чем ЦК, а сорбционные свойства по отношению к катионам  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  у них примерно одинаковы и в 2-3 раза превышают данные показатели индивидуальных гелей К и Ц.

По данным электронной микроскопии гели КЦ состоят из частиц с размерами 40–50 нм и в основном представляют смесь гранул цирконогеля и силикагеля. Образцы ЦК содержат частицы с диаметром 100–160 нм и согласно данным спектроскопии ИК и ЯМР<sup>1</sup>Н (широких линий), могут иметь сополимерную природу.

В гелях Ц при нагревании до 430°C образуется тетрагональная (Т) фаза  $\text{ZrO}_2$ , которая полностью переходит в моноклинную (М) при температуре 1000°C. В гелях ЦК часть  $\text{ZrO}_2$  кристаллизуется при 430, другая часть – при 900°C. При 430°C образуется смесь М- и Т-фаз, соотношение которых неизменно до 1000°C. Гели КЦ остаются аморфными до 930°C, а затем кристаллизуются в Т-фазу, которая остаётся стабильной при нагревании до 1000°C. Подобные явления отмечались и для других двухкомпонентных оксидных систем [1, 2]. Таким образом, порядок введения реагентов в маточный раствор определяет соотношение областей композитных гелей со структурой из смешанных зёрен и с сополимерной структурой.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Вольхин В.В., Жарныльская А.Л., Леонтьева Г.В. *Журн. неорг. химии*. 2010, **55**, 5, 723.
2. Husein Tel, Yksel Altas, Meral Eral, et. all. *Chem. Engineering. J.* 2010, **161**, 151.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, г/к № 16.740.11.0332.

## ПОЛУЧЕНИЕ ГЕРМАНАТОБОРАТА $Gd_{14}(VO_3)_6(GeO_4)_2O_8:Nd$ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ

**Крутько В.А.<sup>а</sup>, Попов А.В.<sup>б</sup>, Комова М.Г.<sup>а</sup>, Береснев Э.Н.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31  
e-mail: kroutko@igic.ras.ru

<sup>б</sup>Институт общей физики им. А.М.Прохорова Российской Академии Наук, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

Боратогерманаты РЗЭ  $Ln_{14}(VO_3)_6(GeO_4)_2O_8$  имеют нецентросимметричное строение и кристаллизуются в тригональной сингонии (пр.гр.  $R\bar{3}_1$ )<sup>1</sup>. Их люминесцентные свойства исследовали авторы<sup>2,3</sup>. Показано<sup>2</sup>, что соединения  $La_{14-x}Gd_x(VO_3)_6(GeO_4)_2O_8$ , допированные ионами  $Eu^{3+}$  - эффективные люминофоры в области 500-650 нм благодаря наличию нескольких центров люминесценции. Квантовый выход люминесценции  $\sim 0.9$  – для кристаллических и 0,6 – для стеклообразных образцов. Авторы<sup>3</sup> исследовали спектральные свойства  $Gd_{14}(VO_3)_6(GeO_4)_2O_8$ , допированных ионами  $Nd^{3+}$  (0.5, 3.0, 7.0 ат.%), в ближнем ИК диапазоне (0.8 – 1.1 мкм) в зависимости от степени дисперсности боратогерманатов Gd. Экспериментально показана возможность использования наноразмерных боратогерманатов  $Gd_{14}(VO_3)_6(GeO_4)_2O_8:Nd^{3+}$  (7 ат.%) в качестве люминесцентных биосенсоров. Образцы для исследований авторы получали УЗ диспергированием в воде поликристаллических образцов. Существенным недостатком такого способа получения наночастиц является низкая концентрация наноразмерных частиц, которая оказалась недостаточной для их дальнейшего использования.

В настоящее время для получения ультрадисперсных сложных оксидов широко используется золь-гель метод. Цель данной работы состоит в получении наночастиц боратогерманатов РЗЭ методом сжигания гелей и последующем изучении их физико-химических свойств.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Джуринский Б.Ф., Илхохин А.Б. ЖНХ, 2000, **45**, 399.
2. Крутько В.А., Лысанова Г.В., Бурков В.И., Комова М.Г. Неорган. материалы, 2002, **38**, 1364.
3. А.В.Попов, А.В.Рябова, В.А.Крутько, М.Г.Комова, О.Б.Петрова, В.Б.Лощенов, Ю.К.Воронько. Квантовая электроника, 2010, **40**, 1094.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-08-01322-а) и Президента РФ молодых ученых (грант № МК-105.2010.2).

## ТЕРМОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ С НАНОСТРУКТУРНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

**Крутько Н.П., Ульянова Т.М., Овсенко Л.В., Титова Л.В.,  
Медиченко С.В., Кохановский Л.В.**

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
220072, Минск, ул. Сурганова, 9/1  
e-mail: krutko@igic.bas-net.by*

Разработка конструкций новых транспортных средств, химических реакторов и обжиговых печей, диагностического и экологического оборудования требует использования новых композиционных материалов, к которым относится термостойкая керамика с высокими эксплуатационными характеристиками. Особый интерес представляет использование в технологических керамических процессах нанокристаллических порошков и наноструктурных волокон.

Целью настоящей работы было провести исследование процессов получения композиционных материалов на основе природных оксидных соединений: глины и кварцевого песка, а также промышленных порошков: аэросила, глинозема и оксида титана с добавлением наноструктурных наполнителей  $\gamma$ - и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , изучить твердофазные процессы на границе фаз модифицирующей добавки и компонентов матрицы, установить корреляцию между фазовым составом, кристаллической, микроструктурой и физико-химическими, теплофизическими, механическими и электрофизическими свойствами полученных композитов.

Установлено, что физико-химическое взаимодействие активных наноструктурных наполнителей  $\gamma$ - и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с керамической матрицей  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , включающей природные компоненты, происходит на границе фаз исходных микрокристаллов оксидов и наноразмерными частицами оксида алюминия, которое инициирует в области температур 1350 – 1400 $^\circ\text{C}$  твердофазную реакцию образования муллита, а в области 1450 – 1500 $^\circ\text{C}$  реакцию образования титаната алюминия. В результате в композите формируется пористая микроструктура из тугоплавких волокон и керамической матрицы, понижается плотность материала на 8-10%, за счет образовавшейся фазы муллита повышается его прочность при сжатии в 3-5 раз, а термический коэффициент линейного расширения понижается по сравнению с промышленной керамикой. Полученный композиционный материал с наноструктурными наполнителями  $\gamma$ - и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  предназначен для использования в высокотемпературных электроизоляционных устройствах, в качестве держателей индукторов обжиговых печей, а также фильтров и носителей катализаторов, работающих в условиях высоких механических, радиационных и тепловых нагрузок при резком перепаде температур.

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОКСИДЫ RE (АЛКОКСОТЕХНОЛОГИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ)****Крыжовец О.С.<sup>±</sup>, Дробот Д.В.<sup>±</sup>, Шевельков А.В.\*<sup>\*</sup>, Петракова О.В.<sup>±</sup>**

<sup>±</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова, 119571, Российская Федерация, Москва, В-571, пр. Вернадского 86, e-mail: vinilova.olka@bk.ru; dvdrobot@mail.ru

\*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический Факультет, 119991, Российская Федерация, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, e-mail: shev@inorg.chem.msu.ru

Близость структур алкоксосокомплексов  $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$  и  $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OEt})_{12}$  (металло-кластерный остов которых представлен кластером  $\text{Re}_4$  и имеет структурный мотив, подобный структуре  $\text{Ti}_4(\text{OMe})_{16}$ ) открывает путь к синтезу гетеролигандных комплексов, содержащих  $-\text{O-Et}$  и  $-\text{O-Pr}^i$  лиганды.

Сообщение посвящено разработке метода электрохимического синтеза гетеролигандных комплексов с общей формулой  $\text{Re}_4\text{O}_n(\text{O-Et})_x(\text{O-Pr}^i)_y$  (при исходном мольном отношении  $\text{EtOH} : \text{Pr}^i\text{OH} = 1:1; 2:1; 1:2$  в электролите) и изучению физико-химических (в частности термических) свойств полученных гетеролигандных комплексов и продуктов их термического разложения методами ХА, РФА, ИК, DTG.

По программе «Computer Aided Composition of Atomic Orbitals» (С.А.С.А.О.) проведены квантово-химические расчеты и показано, что существование комплексов с общим кластерным остовом  $\text{Re}_4$ , как на базе структуры этилатного, так и изопропилатного комплексов, равновероятно.

В ходе термического разложения комплексов  $\text{Re}_4\text{O}_n(\text{OEt})_x(\text{OPr}^i)_y$  в окислительной атмосфере при температуре  $255^\circ\text{C}$  образуется порошок наноразмерного оксида  $\text{Re(VI)}$ .

Авторы выражают свою благодарность РФФИ (проект 09-03-00328) за финансовую поддержку.

## ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГАЗОПЕРЕНОСА В НАНОМЕТРОВЫХ КАНАЛАХ ПО МОДЕЛИ ОТРАЖЕНИЯ "БЕЛОГО ШУМА"

**Крюков А.В.,<sup>а,б</sup> Курчатов И.М.,<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409,  
Москва, Каширское шоссе 31,

<sup>б</sup>ОАО «Аквасервис», 115409, Москва, Каширское шоссе 31  
e-mail: [aquaserv@mail.ru](mailto:aquaserv@mail.ru)

Недавно были обнаружены эффекты несимметрического газопереноса<sup>1</sup>, которые как показано в работе<sup>2</sup> наблюдаются вблизи свободномолекулярного режима, в котором основное влияние на движение газа оказывает взаимодействие молекул с поверхностью. В работе<sup>2</sup> была предложена модель "белого шума", позволяющая непосредственно получить распределение молекул по направлениям углов вылета с поверхности в случае неизотропного рассеяния.

В настоящей работе были проведены численные исследования процессов газопереноса в модельных нанопористых средах с взаимодействием молекула-поверхность заданным по модели "белый шум". Для этого рассчитывалось движение молекул в цилиндре длинны соответствующей ширине мембраны исследуемой в работе<sup>3</sup> и радиусом равным среднему гидравлическому радиусу пор, отражение молекул от стенок которого рассчитывалось по распределению молекул по направлению полученному по модели "белый шум". Численно проанализировано влияние "параметра взаимодействия" на процесс газопереноса в подобных средах, обнаружено увеличение количество столкновений молекул с поверхностью с возрастанием "параметра взаимодействия" и показано убывание потока с увеличением длинны канала, поверхность которого описана по модели "белый шум".

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-08-01001-а и Федеральной целевой программы «Научные и педагогические кадры инновационной России».

### ЛИТЕРАТУРА

1. Awasthi K., Kulshreshtha V., Tripathi D., et al., Transport through track etched polymeric blend membrane //Bull. Mater. Sci. 2006. V. 29. № 3. P. 261–264.
2. Курчатов И.М., Лагунцов Н.И., Цодиков М.В., Федотов А.С., Моисеев И.И. Природа анизотропии проницаемости и каталитической активности. // Кинетика и катализ. 2008. Т.9. №1. С. 129-135.
3. И.М. Курчатов, А.В. Крюков, В.В. Волков, Н.И. Лагунцов, Б.В. Мчедlishvili Асимметрия транспорта газов через трековые мембраны с конусной геометрией пор. // Серия. Критические технологии. Мембраны, 2009, №3(43) стр. 3-8

## АДСОРБЕНТЫ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

**Кряжев Ю.Г. <sup>\*</sup>, Варшавский В.Я. <sup>\*\*</sup>, Захарова М. В., Дроздов В.А.,  
Гуляева Т.И., Лихолобов В.А.**

*<sup>\*</sup> Омский научный центр СО РАН,  
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040,  
г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54.  
E-mail: kriaghev@ihpp.oscsbras.ru*

*<sup>\*\*</sup> ЗАО "ХК "Композит"*

Рассмотрено состояние проблемы получения и перспективы применения нанопористых углеродных волокнистых материалов на основе волокон из полиакрилонитрила (ПАН). В результате проведенных авторами экспериментальных исследований найдены условия контролируемого развития пористой структуры углеродного ПАН-волокна.

В частности, были подобраны условия термообработки (карбонизации, активации), позволившие получить два типа пористых волокнистых материалов, значительно отличающихся по текстурным характеристикам (см.табл.1): ПАН-микро с преобладанием микропористой структуры; пан-мезо - мезопористый материал с мономодальным распределением пор по размерам.

Характеристики пористой структуры рассчитывали по изотермам адсорбции азота (при 77 К) и углекислого газа (при 273 К). Кривые распределения пор по размерам (PSD) получали с использованием расчетного общепринятого метода ВЖН (для мезопор) и численного метода нелокальной теории функционала плотности NL DFT (для оценки микро- и мезопор).

**Таблица 1. Параметры пористой структуры активированных углеродных ПАН волокон**

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{\text{meso}}^1$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{\text{ext}}^1$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{mi}}^1$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{meso}}^2$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{cp.}}^3$ , нм	$D_{\text{meso.}}^4$ , нм
ПАН-микро	177	-	19	0.08	0.06	0.02	1,8	-
ПАН-мезо	1493	1011	54	1.006	0.084	0.922	2,7	3,6

$S_{\text{ВЕТ}}$  – удельная площадь поверхности по БЭТ,  $S_{\text{ext}}$  – внешняя поверхность,  $S_{\text{meso}}$  – площадь поверхности мезопор,  $V_s$  - адсорбционный объем пор,  $V_{\text{mi}}$  – объем микропор,  $V_{\text{meso}}$  – объем мезопор,  $D_{\text{cp.}}$  – средний диаметр пор,  $D_{\text{meso.}}$  – диаметр мезопор.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ САМОСТРУКТУРИРУЮЩИХСЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

**Кудайбергенова Б.М., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К.,  
Абилов Ж.А., Чаудхари М.И.**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби.  
Республика Казахстан, Алматы. Ул. Аль-Фараби, 71  
e-mail: bateskudaibergenova@yahoo.com*

Одним из методов создания новых лекарственных форм пролонгированного действия является иммобилизация лекарственных веществ на биосовместимых полимерах и дозирование их выделения в течении длительного времени [1].

Были изучены возможности получения физически сшитых композиционных носителей ЛВ на основе самоструктурирующихся природных полимеров – органических (NaКМЦ, ПВС и желатин) и неорганических (бентонитовая глина) полимеров. Выбор компонентов обусловлен тем, что они способны к гелеобразованию, взаимосовместимы и разрешены для использования в медицинской практике.

Методами равновесного набухания, ИК-спектроскопии и сканирующий электронной микроскопии установлено, что в композициях полимеры с глиной взаимодействуют с образованием комплексов, стабилизированных водородными связями и гидрофобными взаимодействиями. При этом получают взаимосовместимые, однородные физические гели, отвечающие требованиям, предъявляемым к носителям лекарственных веществ. По данным СЭМ полимер-глинистые композиты состоят из однородных микроструктурных единиц размерами ~1-3 мкм.

Были исследованы закономерности иммобилизации биологического активного комплекса - алхидина на композиционных гелях. Исследована кинетика сорбции и десорбции алхидина и определены их количественные характеристики.

Результаты работы могут быть использованы в качестве теоретической основы при создании органо-минеральных композиционных материалов медицинского назначения.

1. В.М. Kudaibergenova., Sh.N. Zhumagalieva, M.K. Beisebekov, Zh.A. Abilov//Properties of bentonite and local anesthetics composition. J. of App.Pol. Sci., 2007, V 106, P 1601-1605

## ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕПИ СОПОЛИИМИДОВ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

**Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю., Перов Н.С., Батуашвили М. Р., Семенова Г.К., Каминский В.А.**

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН, 117393, Москва, Профсоюзная 70, kuznets@ispm.ru*

С использованием метода  $^{13}\text{C}$ -ЯМР высокого разрешения исследована микроструктура цепи трех серий сополиимидов СПИ-1, СПИ-2, СПИ-3, синтезированных при разном порядке введения исходных компонентов в реакционную систему. Синтез проводили методом высокотемпературной сополиконденсации в каталитическом растворителе – расплаве бензойной кислоты при пропускиании тока инертного газа. В качестве интермономера в обеих сериях использован 2,2-пропилиден-бис-(фенилоксифталевый ангидрид) (СПИ-1,2) и оксидифталевый ангидрид (ОДФА) (СПИ-3). В качестве сомономеров использовали парс диаминов 4,4'-оксидианилин/1,6-гексаметилендиамин (ОДА/ГМДА) (СПИ-1), 9,9-бис-(аминофенил)-флуорен/ 1,12-додекаметилендиамин (АФЛ/ДДА) (СПИ-2, СПИ-3). Образцы СПИ-1-3 получали при следующих схемах введения в реакционную систему:

1) одновременное введение сомономеров (0,5+0,5 моль) и интермономера (1,0 моль); 2) постепенное введение интермономера к смеси диаминов введение диамина 2 к смеси интермономера (1,0 моль) и диамина 1,05 моль); 3) введение диамина 2 (0,5 моль) к смеси диамина 1 (0,5 моль) и интермономера (1,0 моль); 4) смешение друг с другом предварительно приготовленных олигомеров СПИ-1 и СПИ-2 разной длины с разными реакционными группами. Установлено, что в случаях 1 и 3 образуется только статистический сополимер, в случаях 2,4 наблюдается образование блочной структуры цепи. Проведено математическое моделирование формирования цепи при необратимой поликонденсации для всех указанных вариантов введения компонентов в систему. Расчетные данные сопоставлены с экспериментальными результатами. Для СПИ, полученных в расплаве БК сделан вывод о том, что при интенсивном удалении воды формирование микроструктуры цепи имеет характер, типичный для процессов необратимой интерби-поликонденсации, при этом процесс межцепного обмена в значительной степени подавлен.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kuznetsov A. A., et al., *High Performance Polymers* 2007 **19** 711.

## НОВЫЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ ТЕЛЛУРИДЫ ПЕРЕХОДНОГО-НЕПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ, ОСНОВАННОЙ НА ТИПЕ NiAs

**Кузнецов А.Н., Захарова Е.Ю.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3,  
e-mail: alexei@inorg.chem.msu.ru*

Эффекты низкоразмерности в кристаллических фазах часто приводят к уникальным физическим свойствам (анизотропия проводимости, магнитное упорядочение, пайерльсовские искажения, волны зарядовой плотности, термоэлектричество и т.д.), которые обуславливают их перспективность как функциональных материалов. Для нас особый интерес представляют соединения, содержащие системы связей р-металл – d-металл в форме квазидвумерных фрагментов и представляющие собой «молекулярные гетероструктуры» с чередованием фрагментов, в чистом виде демонстрирующих различный тип электропроводности и разные магнитные свойства.

Нами был синтезирован ряд новых смешанных теллуридов переходного-непереходного металлов типа  $T3-xMTe_2$  ( $T=Ni, Pd$ ;  $M=$ непереходные металлы 13-15 групп). Поиск проводился с помощью высокотемпературного ампульного синтеза (отжиг – 7-20 суток при 750оС, медленное охлаждение) с последующим анализом продуктов методами РФА, ЛРСА, РСтА, электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, Мессбауэровской спектроскопии. Структуры всех полученных фаз основаны на мотиве строения NiAs; их можно разделить на 2 класса в зависимости от наличия или отсутствия упорядочения заселения позиции As в рамках этого типа непереходным металлом и теллуром.

К первому типу принадлежат соединения  $Ni3-xMTe_2$  ( $M=Ga, Ge, Sn, In$ ), структура которых за счет упорядочения M/Te представляет собой слои гетерометаллических связей, составленные из фрагментов  $2\infty[Ni3-xM]$ , ограниченные по вертикали атомами Te, образующими ван-дер-ваальсову щель. Ко второму типу относятся фазы  $Ni3-xSbTe_2$  и  $Pd3MTe_2$  ( $M=Pb, Bi, Sn$ ), в которых упорядочение в расположении M/Te, в целом, не наблюдается (за исключением узкой области составов в системе Pd-Sn-Te), а структуры, соответственно, являются каркасными. Таким образом, варьируя сочетание «переходный-непереходный металл» при сохранении стехиометрии можно направленно получать сложные структуры с разной размерностью и типом упорядочения на основе простого типа NiAs.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МД-5250.2011.3).

## ЭПОКСИМОДИФИЦИРОВАННЫЕ АДсорбЕНТЫ АФФИННОГО ТИПА В ИССЛЕДОВАНИИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Кузнецов П.В., Сухих А.С., Халахин В.В., Федорова Ю.С., Дудин А.А.

*Кемеровская государственная медицинская академия Росздрава, 650029,  
Кемерово, ул. Ворошилова 22а,  
e-mail: Suhih\_as@list.ru*

С современных позиций аффинная хроматография является высокоэффективным методом очистки и выделения физиологически активных веществ, биополимеров и их низкомолекулярных аналогов, позволяя производить их выделение и очистку практически за одну стадию.<sup>1,2</sup> В 2007-2011 наши исследования по выделению, очистке разнообразных физиологически активных веществ продолжены в следующем стратегическом направлении - конструирование новых адсорбентов аффинного типа и применение их в хроматографическом исследовании ряда лекарственных средств, природных соединений.

Используя в качестве полимерных матриц ряд полисахаридных гелей на основе декстрана и агарозы, в химическую структуру ААфТ введены в качестве лиганда модификатора, ряд синтетических аналогов флавоноидов, впервые в качестве лигандов модификаторов предложено использовать растительные экстракты для синтеза новых азо- эпокси ААфТ. А в качестве оригинальных вставок, использованы ряд производных гидразидов (гидразонов) салициловой и антралиновой кислот. Для эпоксиактивации матриц применяли реактив – реагент Хуберта (диглицидиловый эфир 1,2 этан диола). При этом, эпокси-ААфТ подвергались кросс-перешивке эпоксилирующими агентами на стадии эпоксиактивации. Полученные сверхсшитые ААфТ обладали уникальных хроматографическими свойствами. Интересные хроматографические эффекты обнаружили на эпокси ААфТ модифицированные детонационными наноалмазами.

Синтезированные оригинальные ААфТ применялись для хроматографического изучения биологически активных веществ: суммы аралозидов, экстрактов лекарственных растений (Гинго Билоба, Копеечник забытый и др., Звездчатка средняя), лекарственных препаратов группы ноопров.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Клящицкий Б.А., Кузнецов П.В. Аффинные адсорбенты на основе носителей, активированных эпоксидными соединениями // Успехи химии. -1984. Т. 53, - №10. -С.1740-1764.

2. Кузнецов П.В. Эпоксиактивированные адсорбенты аффинного типа в исследовании физиологически активных веществ. - Кемерово: Кузбассвузиздат, 2002.

## РАЗРАБОТКА КЛАССИФИКАЦИОННЫХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ - ИНГИБИТОРОВ ИОННЫХ КАНАЛОВ hERG ТИПА

Кузнецов С.Л.<sup>а</sup>, Дьячков Е.П.<sup>б</sup>, Киреева Н.В.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 31

<sup>б</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 31

В середине 1990-х широкий перечень медицинских препаратов был ограничен в применении или полностью изъят из продажи из-за ряда случаев внезапной смерти пациентов в результате аритмий сердца, индуцированных приемом препаратов, вызывавшем блокирование  $K^+$  каналов hERG типа в миокарде<sup>1</sup>. Как следствие, выявление ингибирующих эффектов потенциального лекарства на активность  $K^+$  каналов, функционирующих в кардиомиоцитах, стало одной из первостепенных задач при разработке новых лекарственных препаратов<sup>2</sup>.

Классификационные модели были получены методом опорных векторов в сочетании с различными типами дескрипторов (подструктурными молекулярными фрагментами<sup>3</sup> и различными типами графовых ядер<sup>4</sup>) и методами отбора переменных на наборе данных, содержащем 242 соединения. Для лучших из полученных моделей значение сбалансированной точности меняется в диапазоне от 0,8 до 0,87 при процедуре пятикратного внешнего перекрестного контроля, что подтверждает их высокую надежность. Модели продемонстрировали лучшую прогностическую способность по сравнению с недавними результатами, полученными другими коллективами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Aronov, *Drug. Discovery Today* 2005, **10**, 149–155.
2. P. Hoffmann, B. Warner, *J. Pharmacol. Toxicol. Methods* 2006, **53**, 87–105.
3. A. Varnek et. al. *Current Computer-Aided Drug Design* 2008, **4**, 191-198.
4. <http://chemcpp.sourceforge.net/html/index.html>

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-03-00161-а).

## РЕОРГАНИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ КОЛЛОИДНОЙ СИСТЕМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЙ ЧАГИ ВВЕДЕНИЕМ В ЭКСТРАГЕНТ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

**Кузнецова О.Ю., Сысоева М.А.**

*Казанский государственный технологический университет*

Березовый гриб чага (*Inonotus obliquus (Pers.) Pil.*) используется для получения лекарственных препаратов и биологически активных добавок, обладающих антиоксидантным, общеукрепляющим, тонизирующим, иммуномодулирующим, противовоспалительным действием. Они также нормализуют обмен веществ и деятельность желудочно-кишечного тракта, являются биогенными стимуляторами.

Извлечения чаги - коллоидная полидисперсная система дисперсная фаза, которой представлена меланином. Меланин - основное действующее вещество чаги.

Реорганизация дисперсной фазы коллоидных систем извлечений чаги осуществляется за счет введения в водную среду экстрагента органического растворителя в концентрации ( $10^{-6} \div 15\%$ ).

Подобная реорганизация приводит к изменениям физико-химических параметров извлечений чаги (содержания экстрактивных веществ, выхода меланина), антиоксидантной активности (извлечении и меланинов), размеров глобул меланинов, токсичности извлечений.

Выход меланина увеличивается на 40-80% при увеличении содержания экстрактивных веществ на 4-7%. Это хорошо согласуется с данными метода фотонно-корреляционной спектроскопии, с помощью которого установлен рост доли частиц меланинов в извлечении. Следовательно, при использовании органического растворителя в экстракции происходит более интенсивное извлечение именно меланинов, а не низкомолекулярных компонентов. Однако, в случае использования органического растворителя в низких концентрациях (до 1%) наблюдается тенденция к увеличению размеров глобул меланинов до 141 нм. При использовании более высоких концентраций (свыше 1%) происходит уменьшение размеров глобул меланинов до 114 нм.

Использование органического растворителя в целом приводит к повышению антиоксидантной активности: извлечений в полтора – два раза, а меланинов в среднем на 10-40%.

Токсичность модифицированных коллоидных систем в случае использования органического растворителя в более высоких концентрациях снижается по отношению к водным извлечениям чаги в полтора – два раза. Извлечения относятся к практически не токсическим веществам.

## ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА

**Кузовкова А.А., Большаков А.П., Отюская Д.С., Калмыков А.Г.,  
Киенская К.И., Яровая О.В., Назаров В.В.**

*Российский Химико-Технологический университет им. Д.И.Менделеева, 125047,  
Москва А-47, Миусская пл., 9 (1-я Миусская ул. 3),  
e-mail: anna-kaa@yandex.ru*

Благодаря своим уникальным свойствам наноразмерный оксид цинка находит широкое применение в различных областях промышленности, таких как электронная и химическая промышленность, медицина и косметика. Однако в настоящее время для получения наноразмерного ZnO традиционно используют методы, требующие высоких энергетических затрат.

Данная работа посвящена получению водных дисперсий наночастиц оксида цинка (гидрозолей). На первом этапе синтеза проводили гидролиз 0,2 М раствора  $Zn(NO_3)_2$  в присутствии водного раствора аммиака. Отмытый от электролита гидроксид цинка диспергировали в дистиллированной воде, нагревали и добавляли 0,1 М раствор  $Zn(NO_3)_2$ , который выполнял функцию пептизатора. В результате получали агрегативно устойчивый золь молочно-белого цвета с pH 7,0-7,5 и размером частиц 40-100 нм. Было установлено, что на процесс формирования золя влияют мольное соотношение  $[OH^-]:[Zn^{2+}]$ , температура пептизации и величина pH раствора пептизатора. Показано, что оптимальное соотношение  $[OH^-]:[Zn^{2+}]$  равно 2; при его увеличении часть гидроксида цинка переходит в растворимый комплекс, который удаляется при промывке. Пептизацию проводили в интервале температур 20 - 100°C. Установлено, что при температуре ниже 50°C пептизация проходит не полностью. Проведение пептизации в интервале температур 50-100°C позволяет полностью перевести осадок в золь, однако агрегативно устойчивые системы формируются только при температурах выше 95°C. Обнаружено, что изменение pH раствора пептизатора оказывает влияние на размер частиц и устойчивость получаемой системы, причём оптимальное значение величины pH раствора  $Zn(NO_3)_2$ , используемого для пептизации, лежит в интервале 4,5-5,5.

В результате проведённых исследований были синтезированы гидрозоли оксида цинка с концентрацией около 0,3 мас. % и размером частиц 40-50 нм. Эти гидрозоли устойчивы в течение месяца.

Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы 2009-2011» (проект 2.1.1/9317).

## КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКА В НЕФТЯНЫЕ СКВАЖИНЫ

**Кузьмина Р.И., Игнатьев С.В., Краснов М.И.**

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012,  
Саратов, Астраханская, 83,  
e-mail: ignatiev-s-v@yandex.ru*

Одним из перспективных методов физико-химического воздействия на пласт с целью повышения нефтеотдачи является использование гелеобразующих составов для регулирования потоков и фильтрационных соприкосновений в призабойной зоне и в глубине пласта.

Известно, что жидкое стекло и другие соединения кремния способны к гелеобразованию с хорошо регулируемым индукционным периодом. В связи с этим исследованы гелеобразующие составы для ограничения водопритока в нефтяные скважины на их основе.

В данной работе в качестве водоизолирующей системы предложены композиции на основе жидкого стекла. Исследована кинетика гелеобразования силиката натрия (плотностью  $1,35 \text{ г/см}^3$  и силикатным модулем 2,8) с различными отверждающими агентами (кремнефтористоводородная и лимонная кислоты, кремнефтористый калий, пропиленкарбонат), взятых в количестве от 1 до 5% от массы жидкого стекла. Все композиции образуют прочный гель.

С целью разработки состава для работы при высоких пластовых температурах, что особо актуально ввиду строительства все более глубоких скважин, также проведены исследования гелеобразующего состава, включающего кроме жидкого стекла продукты гидролиза тетраэтоксисилана. Показано, что композиция с оптимальным содержанием жидкого стекла в количестве 9 % об. термостабильна и может быть использована для ремонтных работ на высокотемпературных скважинах до  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Для ограничения водопритока в скважинах с высокой степенью обводненности пластовой водой предложен состав на основе коллоидного оксида кремния (IV) от 40 до 20%, подкисленный до  $\text{pH}=7,0-7,5$ . Установлено, что данная композиция термостабильна в интервалах температур от  $50$  до  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Гель образуется непосредственно при контакте с пластовой водой, что значительно упрощает технологию водоизоляции.

Таким образом, предложены новые составы для ограничения водопритока в нефтяные скважины, работающие до  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , при высокой степени обводненности. Конкретные рецептуры составов подбираются исходя из пластовых условий.

## КОМПЛЕКСЫ ПЕКТИНА С ФАРМАКОФОРАМИ И ИХ СВОЙСТВА

Куковинец О.С., Тарасова А.В., Зарипова А.З., Мударисова Р.Х.,  
Абдуллин М.И.

*Башкирский государственный университет,  
450017, Уфа, Мингажева 100*

Пектин используется в фармакологии и медицине в качестве профилактического и лечебного средства, т.к. проявляет способность сорбировать и прочно удерживать различные вещества. В связи с этим, актуальной задачей является получение биоразлагаемых комплексов пектина с рядом фармакологически активных соединений с целью пролонгированности их действия. Образование комплексов подтверждали УФ- спектроскопией. Методами изомольярных серий и мольярных соотношений определены константы устойчивости комплексов триптофана, никотиновой и 5-аминосалициловой кислот, метилурацилом с нативным и дезэтерифицированным яблочным пектином, которые равны  $(2,65 \pm 0,8) \cdot 10^4$ ,  $(2,83 \pm 0,5) \cdot 10^3$ ,  $(2,80 \pm 0,1) \cdot 10^3$ ,  $(3,91 \pm 0,3) \cdot 10^4$  и  $(1,74 \pm 0,4) \cdot 10^6$ ,  $(1,76 \pm 0,2) \cdot 10^5$ ,  $(3,50 \pm 0,5) \cdot 10^4$ ,  $(3,80 \pm 0,7) \cdot 10^5$  соответственно, и установлен состав комплексов. Константы устойчивости фармакофоров с дезэтерифицированным пектином имеют более высокие значения по сравнению с нативным. Показано, что каждая структурная единица пектина в комплексе взаимодействует с молекулой фармакофора в соотношении 1:1.

Методом седиментации для комплекса пектина с никотиновой кислотой установлено, что молекулярная масса образующегося комплекса вдвое превышает таковую для единичной субъединицы, т.е. введение фармакофора способствует межмолекулярному связыванию молекул пектина.

Анализ микроструктуры комплексов яблочного пектина с никотиновой кислотой и метилурацилом методом световой микроскопии показывает, что образуются комплексы с наноразмерной упорядоченной структурой. В противоположность никотиновой кислоте и урацилу, триптофан и 5-аминосалициловая кислота не оказали структурирующе-организующего воздействия на матрицу. Образование комплексов – хаотично. По-видимому, для триптофана это объясняется дезактивированием карбоксильной группы за счёт образования цвиттер-иона, а для аминокислоты – основность амино-функции недостаточно ярко выражена и комплексообразование идёт только по  $\text{COOH}$  – группе.

Таким образом, различными методами определен состав комплексов яблочного пектина с фармакофорами, который соответствует 1:1. Также показано, что для образования организованной наноструктурной поверхности матрицы необходимо, чтобы комплексообразователь выполнял роль бидентантной компоненты.

## СЕТЧАТЫЕ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Куликовская В.И., Агабеков В.Е.**

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, 220141, Республика Беларусь,  
г. Минск, ул. Ф Скорины, 36  
e-mail: kulikouskaya\_victoria@mail.ru*

Микроструктурированные тонкие пленки на основе высокомолекулярных соединений весьма перспективны для использования в микроэлектронике, биотехнологии, оптике, при разработке новых каталитических систем, сенсорных устройств, а также мембран различного функционального назначения.

Установлены физико-химические закономерности формирования микроструктурированных тонких пленок из нитро- и карбоксилированной нитроцеллюлозы методом «самоорганизации» микрокапель воды.

Показано, что основными факторами, определяющими структуру пленок, являются: молекулярно-массовые характеристики полимера, наличие поверхностно-активных веществ, условия конденсации микрокапель воды на поверхности жидкой полимерной пленки (относительная влажность, температура и скорость подачи воздуха; температуры жидкой субфазы) и скорость испарения растворителя. Установлено, что методом «самоорганизации» микрокапель воды можно получить как однослойные пленки (рис. 1а), так и объемные пористые каркасные структуры (рис. 1б).

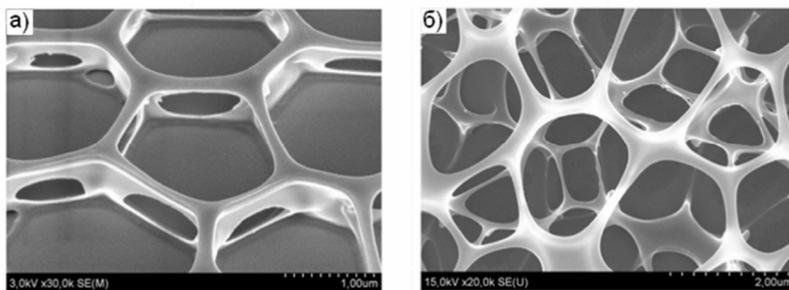


Рис. 1. Растровые электронные микрофотографии сетчатых пленок карбоксилированной нитроцеллюлозы

Разработан способ формирования микроструктурированных сетчатых пленок из нитро- и карбоксилированной нитроцеллюлозы с заданной структурой.

## СИНТЕЗ МЕТАТАНТАЛАТА ЦИНКА ИЗ ПЕРОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ

**Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Громов О.Г., Локшин Э.П.**

*Учреждение РАН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Колского научного центра РАН, 184209 Апатиты, Мурманской обл., ул. Ферсмана, 26а, Академгородок  
e-mail: kunshina@chemy.kolasc.net.ru*

Метатанталат цинка  $ZnTa_2O_6$  представляет интерес в качестве материала для диэлектрического резонатора СВЧ диапазона. Недостатком традиционного метода твердофазного синтеза для керамики  $ZnTa_2O_6$  из оксидов  $Ta_2O_5$  и  $ZnO$  является довольно высокая температура спекания ( $1300^\circ C$ ).<sup>1</sup>

Нами проведены исследования по синтезу прекурсора для получения  $ZnTa_2O_6$  с использованием в качестве исходных компонентов пероксидного раствора свежесожденного гидроксида тантала и  $Zn(OH)_2$ . Приготовление пероксидных растворов метатанталата цинка осуществляли аналогично описанному нами ранее способу получения метаниобата цинка.<sup>2</sup>

Синтезированные порошки  $ZnTa_2O_6$  были охарактеризованы методами РФА, ДТА/ТГ. Фазовый состав определяли с использованием дифрактометра ДРОН-2 с  $CuK\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором. ДТА образцов осуществляли на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале  $25-1000^\circ C$  в атмосфере Ar. Удельную поверхность порошков  $ZnTa_2O_6$  определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности FlowSorb II 2300. Морфология синтезированных порошков была изучена на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420.

По данным РФА и ДТА следует, что после прокалики прекурсора при  $500^\circ C$  продукт остается рентгеноаморфным, кристаллическая структура низкотемпературной модификации  $ZnTa_2O_6$  начинает формироваться после прокалики при  $700^\circ C$ . Монофазные образцы  $ZnTa_2O_6$  получают после прокалики прекурсора при температуре  $900^\circ C$  в течение 2 час. Средний размер частиц порошков  $ZnTa_2O_6$  сферической формы составляет 90-110 нм.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ferrari C.R., Hernandez A.C. Journal Europ. Ceram. Soc. 2002, **22**, 2101.
2. Громов О.Г., Кузьмин А.П., Куншина Г.Б., Калинин В.Т., Локшин Э.П. Физика и химия стекла. 2007, **33**, 356.

Работа при финансовой поддержке ведущих научных школ, грант НШ 27722.2010.3.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИИЗОПРЕНА ХЛОРКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И ИХ ЭФИРАМИ

**Курбанова Н.И.<sup>1</sup>, Сеидов Н.М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт полимерных материалов НАН Азербайджана,  
Сумгайыт, Az5004, ул. С.Вургуна, 124; ipota@science.az*

<sup>2</sup>*Институт нефтехимического синтеза НАН Азербайджана,  
Баку, Az1025, ул. Ходжалы, 30; aztea\_nkri@box.az*

Модификация свойств высокомолекулярных соединений, осуществляемая введением в макромолекулярную цепь функциональных групп, является одним из приоритетных направлений развития химии полимеров.

Представленная работа посвящена исследованию химической модификации полиизопрена моно-, трихлоруксусными кислотами и их эфирами в растворе бензола в присутствии пероксида бензоила.

Изучены закономерности модификации и выявлено, что трихлоруксусная кислота присоединяется по кратной связи эластомера с образованием  $\gamma$ -бутиролактона, в то время как, в случае реакции эфиров трихлоруксусной кислоты присоединение их к макромолекуле сопровождается элиминированием HCl. Реакции же монохлоруксусной кислоты и ее эфиров с эластомером протекают путем непосредственного присоединения их по двойной связи. Найдено, что энергия активации процесса модификации для трихлоруксусной кислоты минимальная-29.61 кДж/моль, а для монохлоруксусной кислоты она увеличивается в 2.0 раза. Показано, что в случае использования эфиров хлоркарбонových кислот энергия активации и скорость реакции модификации увеличиваются в 1.5-2.0 раза.

Выявлено, что введение в макроцепь полиизопрена модифицирующих агентов приводит к изменению структуры вулканизационных сеток, и тем самым, способствует направленному улучшению свойств вулканизатов на его основе.

Определены физико-механические и технологические показатели полученных вулканизатов, и найдено, что прочность, эластичность, адгезия, масло-, бензо- и термостойкость увеличиваются в 1.5-3.0 раза по сравнению с показателями исходного каучука. Такое улучшение свойств расширяет сферы практического использования их в шинной, кабельной промышленности, в производстве резино-технических изделий различного назначения. Полученные материалы могут быть применены в качестве заменителей натуральной кожи и предназначены для изготовления теплозащитных покрытий.

## ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА КАК НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Курочкин С.А., Силантьев М.А., Перепелицина Е.О., Грачев В.П.**

*Институт проблем химической физики РАН  
142432, г. Черноголовка Московской обл., пр-т Ак. Семенова, 1  
e-mail: oligo@icp.ac.ru*

Синтез высокоразветвленных полимеров (ВРП) методом трехмерной радикальной полимеризации возможен при создании условий, способствующих уменьшению длины первичных полимерных цепей (ППЦ). Для этого используют высокие концентрации инициатора, агентов передачи цепи и живой полимеризации. Мы предлагаем новый подход, в котором регулятором длины ППЦ является дешевый и доступный реагент – кислород.

Исследована сополимеризация стирола (Ст) и дивинилбензола (ДВБ), инициированная 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН), в растворе о-ксилола (40% мас. мономеров) в условиях интенсивного перемешивания и непрерывного барботирования кислорода при 95°C.

Определены условия получения ВРП при высоких расходах кислорода (90 и 110 л/ч,  $[\text{АИБН}]_0 = 0.01$  моль/л). Полученные полимеры характеризуются низкими молекулярными массами ( $M_n = 1000$ ,  $M_w = 4000$  по данным RI+MALLS) и деструктируют при комнатной температуре. По данным элементного анализа массовая доля кислорода ( $\omega_O$ ) в полимерах составляет 23 мас.%. Данные термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) говорят о наличии в полимерах большого количества пероксидных групп.

Изучено влияние расхода кислорода и концентрации инициатора на гомополимеризацию стирола и определены оптимальные условия для синтеза ВРП с более низким содержанием пероксидных групп. При существенно уменьшенном расходе кислорода (0.4 – 1.3 л/ч,  $[\text{АИБН}]_0 = 0.05$  моль/л) получают бесцветные стеклообразные разветвленные полимеры, характеризующиеся низкой массовой долей кислорода ( $\omega_O \approx 1\%$ ). На кривых ММР ( $M_n = 48000$ ,  $M_w = 573000$ ) можно выделить пять мод с пиковой молекулярной массой 8300 (молекулярная масса ППЦ), 30000, 74000, 590000 и 1710000. Последние четыре моды соответствуют ВРП, состоящим из нескольких ППЦ. Согласно данным ТГА и ДСК такие полимеры практически не содержат пероксидные группы.

Таким образом, впервые показана принципиальная возможность получения ВРП методом трехмерной радикальной полимеризации в присутствии растворенного кислорода как регулятора длины ППЦ.

## 1% Pd (Pt) КАТАЛИЗАТОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Курунина Г.М., Зорина Г.И., Бутов Г.М.**

*Волжский политехнический институт (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ, 404121, г. Волжский, Волгоградской области, ул.Энгельса 42-а,  
e-mail: butov@volpi.ru, galina1@mail.ru*

В работе приводятся результаты исследований жидкофазного каталитического гидрирования различных органических соединений на Pd(Pt) катализаторах, содержащих в своем составе ряд оксидов редкоземельных элементов (ОРЗЭ). Реакции проводятся в мягких условиях, что позволяет осуществлять гидрирование термически нестабильных соединений. Нами осуществлено гидрирование соединений, содержащих двойную и тройную связи, функциональные группы: карбонильную и нитро-группы в ароматических и жирноароматических углеводородах. Реакции изучались на лабораторной установке, позволяющей определять скорость реакции гидрирования по объему поглощенного водорода.

Найдено, что порядковый номер РЗЭ оказывает существенное влияние на формирование активных центров палладиевых и платиновых катализаторов. Оксиды редкоземельных элементов, начинающие и завершающие ряд лантаноидов имеют меньшую активность по сравнению с лантаноидами центральной части. Невысокой активностью в ряду катализаторов, нанесенных на ОРЗЭ, проявляет  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , однако его активность в 1,2 раза выше, чем у катализатора на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Максимальной активностью обладают катализаторы, нанесенные на ОРЗЭ, расположенные в центральной части лантаноидного ряда. Замена известного носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на ОРЗЭ позволяет увеличить скорость гидрирования, например, *o*-нитроанизола в 3,6 раз ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ).

Катализаторы, нанесенные на бинарные носители, проявили повышенную активность, по сравнению с промышленным катализатором (1%Pd(Pt)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и катализаторами, нанесенными на индивидуальные носители. Использование смешанного носителя, позволяет увеличить активность катализатора в 6 раз по сравнению с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакции гидрирования нитробензола. Оксиды редкоземельных элементов могут быть рекомендованы, как составная часть катализаторов гидрирования функциональных ароматических соединений.

Были рассчитаны константы скорости реакций гидрирования и определен порядок по гидрируемому веществу.

## НОВЫЕ ЖИДКОФАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПЕРКУТАННОГО ХЕМОЛИЗА ОКСАЛАТНЫХ КАМНЕЙ МОЧЕВЫДЕЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Кустов А.В.<sup>а</sup>, Стрельников А.И.<sup>б</sup>, Шевырин А.А.<sup>б</sup>, Березин Д.Б.<sup>в</sup>,  
Соломатников А.Н.<sup>г</sup>, Гусакова О.В.<sup>д</sup>, Тростин В.Н.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> – Институт химии растворов РАН,

1, ул. Академическая, Иваново, Россия, e-mail: kustov@isuct.ru;

<sup>б</sup> – Ивановская государственная медицинская академия, Иваново, Россия;

<sup>в</sup> – НИИ макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия;

<sup>г</sup> – Ивановская областная клиническая больница, Россия;

<sup>д</sup> – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Мочекаменная болезнь (уролитиаз) является распространенным и трудно поддающимся консервативной терапии заболеванием. Считается, что оно затрагивает от 3 до 14 % населения Земного шара, при этом более чем в 70 % случаев основными компонентами камней служат моно- (СОМ) и дигидрат (СОД) оксалата кальция. Стандартные методы лечения уролитиаза травматичны для органов мочевыделительной системы и не всегда позволяют добиться быстрого и полного отхождения конкрементов.

На специальной созданной установке проточного типа, моделирующей условия хемолиза в урологической клинике, при 37 °С изучено взаимодействие и растворимость оксалатных камней в растворах комплексообразующих реагентов. Обнаружено, что для смешанных конкрементов, содержащих обе минералогические фазы, 5 % водные растворы этилендиаминтетраацетата и цитрата натрия позволяют добиться 1.5-3.5 % убыли массы за два часа травления, однако в случае чистого моногидрата растворимость составляет всего 0.6-0.8 %. Существенное повышение эффективности хемолиза достигается использованием смешанных растворов, содержащих цитрат- и этилендиаминтетраацетат-ионы с добавкой антибиотика. В этом случае потеря массы для смешанных образцов достигает 5.5 %, а для моногидрата ~ 1.5 %.

В докладе будут рассмотрены различные аспекты перкутанного хемолиза оксалатных камней, приведены величины растворимости, данные электронной микроскопии и рентгено-спектрального микроанализа, а также результаты совместного действия литолитических растворов и волн высокой энергии на оксалатные конкременты.

Авторы благодарны компании Carl Zeiss за частичную финансовую поддержку исследований.

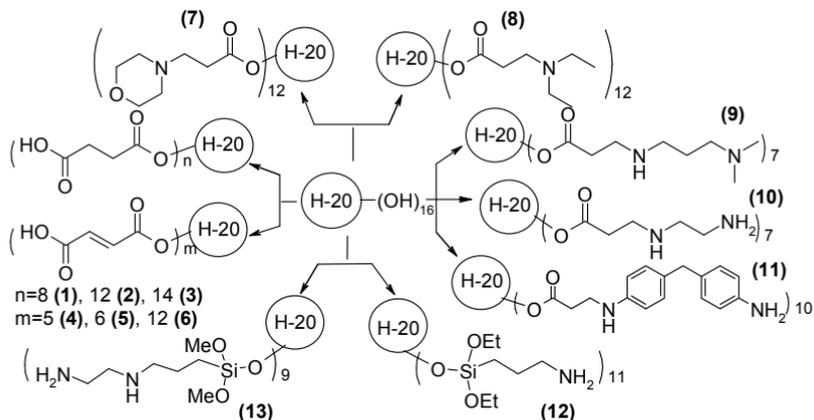
## ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ

**Кутырев Г.А.,<sup>a</sup> Гатаулина А.Р.,<sup>a</sup> Низамов И.С.,<sup>b</sup>  
Кутырева М.П.,<sup>b</sup> Улахович Н.А.<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Казанский государственный технологический университет,  
420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68  
e-mail: genkutyrev@mail.ru

<sup>b</sup>Казанский федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская 18

На основе гиперразветвленного полиэфирополиола второй генерации H-20 (ядро – пентаэритрит с этиленгликолем, АВ<sub>2</sub> мономер – 2,2-бис(метилол)пропионовая кислота, 16 гидроксильных групп) синтезированы производные, содержащие в терминальном положении фрагменты карбоновых кислот, первичных, третичных, циклических аминов и алкоксисиламинов:



Полученные производные использованы как полидентатные лиганды для синтеза гиперразветвленных полиядерных металлокомплексов с ионами Co(II) и Cu(II). Состав и условные константы устойчивости ( $\lg \beta'$ ) приведены в таблице.

лиганд	металл	состав	$\lg \beta'$	лиганд	металл	состав	$\lg \beta'$
2	Cu(II)	M <sub>12</sub> L	15.31±0.14	7	Cu(II)	M <sub>6</sub> L	17.4±0.40
3	Cu(II)	M <sub>14</sub> L	19.06±0.07	8	Cu(II)	M <sub>6</sub> L	19.36±0.14
6	Cu(II)	M <sub>12</sub> L	25.36±0.17	9	Cu(II)	M <sub>7</sub> L	20.82±0.30
2	Co(II)	M <sub>12</sub> L	13.72±0.20	10	Cu(II)	M <sub>7</sub> L	22.68±0.25
3	Co(II)	M <sub>14</sub> L	16.73±0.30	12	Cu(II)	M <sub>3</sub> L	11.76±0.39
6	Co(II)	M <sub>12</sub> L	23.09±0.37	13	Cu(II)	M <sub>6</sub> L	20.25±0.40

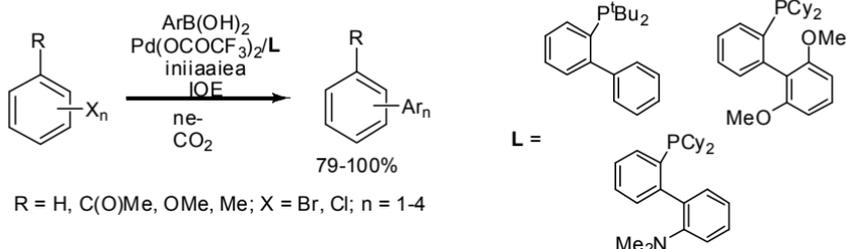
## СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА КАК СРЕДА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ СУДЖИ-ТРОСТА И СУДЗУКИ-МИЯУРА

**Кучуров И.В.,<sup>a</sup> Васильев А.А.,<sup>a</sup> Любимов С.Е.,<sup>b</sup>  
Даванков В.А.,<sup>b</sup> Злотин С.Г.<sup>a</sup>**

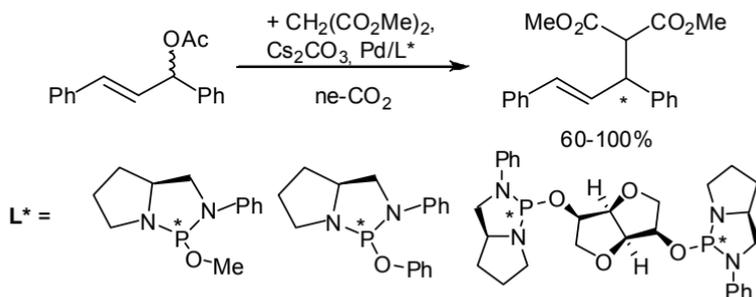
<sup>a</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
119991, Москва, Ленинский просп., 47  
e-mail: kuchurov@mail.ru

<sup>b</sup> Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,  
119991, Москва, ул. Вавилова, 28

Разработан эффективный способ проведения реакции Судзуки-Мияура в среде сверхкритического диоксида углерода с применением простых неорганических оснований в сочетании с МФК 18-краун-6. В найденных условиях в реакцию вступают также неактивированные хлор- и полихлорарены, что можно использовать для получения полимерных ароматических соединений.



Впервые на примере катализируемого палладием аллилирования диметилмалоната (*E*)-1,3-дифенилаллилацетатом в присутствии *R*-хиральных диамидофосфоритных лигандов и карбоната цезия реализована реакция Суджи-Троста, с помощью которой получен продукт кросс-сочетания с высоким выходом и энантиоселективностью до 90% *ee*.



## ПЛАНАРНЫЕ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА НА ТВЁРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

**Кушнир С.Е.<sup>а</sup>, Кошкодаев Д.С.<sup>а</sup>, Казин П.Е.<sup>а,б</sup>, Третьяков Ю.Д.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>*Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 73 e-mail: kushnirsergey@gmail.com*

<sup>б</sup>*Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3*

Гексаферриты М-типа являются перспективными магнитными материалами, характеризующимися высокой магнитной анизотропией, высокой намагниченностью насыщения, хорошей устойчивостью к воздействию окружающей среды, дешёвизной исходных материалов. Весьма привлекательными представляются возможности использования плёночных материалов на основе однодоменных частиц гексаферритов в микроволновой технике в качестве экранов, волноводов, элементов фильтров и генераторов. Это в значительной мере обусловлено тем, что гексаферрит стронция имеет частоту ферромагнитного резонанса около 60 ГГц. Для эффективной работы активных микроволновых элементов необходимо, чтобы плёнка гексаферрита была хорошо текстурирована и намагничена. Существует ряд методов получения подобных плёнок (магнетронное напыление, лазерная абляция, химическое осаждение из пара и др.). Однако остается проблемой получение одновременно высокотекстурированных и высококоэрцитивных плёнок гексаферрита вследствие того, что текстурирование приводит к эффективному срастанию монодоменных зерен магнитной фазы и резкому падению коэрцитивной силы.

Для решения этой проблемы мы использовали предварительно синтезированные частицы и наносили их на подложку. С использованием стеклокерамического метода синтеза мы получили коллоидные растворы пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция. Подложки выдерживали в коллоидных растворах при различной величине и ориентации магнитного поля. При этом происходит адсорбция положительно заряженных наночастиц на отрицательно заряженной поверхности подложки. После этого подложку промывали дистиллированной водой и высушивали. В ходе опытов была получены образцы с выдержкой от 2 секунд до 2 часов.

В работе были определены геометрические и магнитные характеристики наночастиц, охарактеризованы коллоидные растворы, изучено влияние магнитного поля и времени выдержки на структуру образующихся плёнок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-08-01256-а.

## ПРОБЛЕМЫ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

**Лагусева Е.И., Никифоров В.А., Панкратов Е.А.**

*Тверской государственный технический университет,  
170026, г. Тверь, наб. А.Никитина, 22, e-mail: kafedra\_tpm\_istu@mail.ru*

Реакционное формование фибридов методом газожидкостной поликонденсации (ГЖПК) является перспективным и экологически чистым. Фибриды имеют анизометричное строение неправильной формы, высокую удельную поверхность и способность самосвязываться в массе с образованием листоподобных материалов. Поэтому они применяются в производстве синтетических бумаг электротехнического и конструкционного назначения, фильтровальных материалов и элементов, нетканых материалов [1, 2].

Мономерно-сырьевая база в производстве гетероцепных полимеров гетерофазными способами, особенно ГЖПК, является актуальной проблемой полимерной технологии. Проблемность обусловлена спецификой способа.

Поскольку на границе раздела фаз протекают только процессы гетерополиконденсации, для реализации ГЖПК в состав реакционной системы должны входить ацилируемые (жидкая фаза) и ацилирующие (газовая фаза) мономеры, которые должны удовлетворять ряду требований [1,3]: они должны вступать в мгновенные (или быстрые) реакции полиамидирования и не лимитировать процесс поликонденсации.

Мономеры газовой фазы в исходном состоянии могут быть газообразными (фосген, тиофосген), жидкими (дихлорангидриды низших дикарбоновых кислот) и твердыми (дихлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот) веществами, но в условиях процесса должны иметь достаточно высокую упругость паров и быть труднорастворимыми в водной фазе. Интерес представляют изо- и терефталоилхлорид, производство которых организовано в промышленном масштабе.

В качестве мономеров жидкой фазы удовлетворительные результаты показали гексаметилендиамин, пиперазин, этилендиамин, *m*-ксилилендиамин. Ароматические диамины (*m*- и *p*-фенилендиамин) в изученных условиях фибриды не образуют.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И., Берёзкин А.В. Газожидкостная поликонденсация. – Тверь: 2004. – 268
2. Pankratov E.A., Laguseva E.I., Nikiforov V.A. *IV-th european congress of chemical engineering*, 2003, Spain, **6.2**, O-6.2-005.
3. Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.И., Масленникова Г.А. *Известия вузов. Химия и хим. технология*, 2006, **49**, 4, 65.

## ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ОКСИДА МАГНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

Лановецкий С.В., Пойлов В.З., Зыков Д.И.

*Пермский государственный технический университет, 614990, Пермь,  
Комсомольский проспект 29, e-mail: lsv98@mail.ru*

Изменение морфологии и размеров материалов может существенно изменить внутреннюю энергию системы. Такие изменения могут быть особенно ярко выражены у веществ размер частиц, которых меньше 100 нм. Сокращение размера системы позволяет изменить как химическую активность, так и физические свойства.

Благодаря возникновению уникальных физических и химических свойств, ультрадисперсным материалам в последнее время уделяется значительное внимание в различных областях науки и техники.

Ультрадисперсный MgO является довольно перспективным материалом, который используется в качестве катализатора, деструктивно-го адсорбента и антибактерицидного соединения.

Существует множество способов получения ультрадисперсного MgO, включая газофазный синтез, золь-гель метод, плазмохимический синтез, механосинтез. Сравнительный анализ технологий синтеза показывает, что среди всех методов получения ультрадисперсного оксида магния метод осаждения из коллоидных растворов обладает наиболее высокой селективностью, сочетает простоту и доступность, с экологической безопасностью и высоким выходом продукта.

Целью представленной работы явилось исследование влияния различных факторов на морфологию и размер частиц MgO, синтезируемого методом химического осаждения из коллоидных растворов.

Для решения поставленной цели в ходе синтеза изменяли: концентрацию и состав исходных реагентов (магниевого раствора и щелочные осадители), температуру процесса, скорости подачи осадителей, скорости перемешивания реакционной массы. Оценивали влияние органических поверхностно-активных веществ на блокирование скорости роста частиц  $Mn(OH)_2$ . Исследовали механизм ультразвукового воздействия на кинетику роста формирующихся кристаллических частиц. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа изучены термотропные фазовые переходы  $Mg(OH)_2$  в MgO. Посредством электронной сканирующей микроскопии исследована взаимосвязь параметров процесса дегидратации гидроксида магния (метода нагрева, температуры, скорости нагрева, времени прокаливания) с размерами и морфологией частиц оксида магния.

## ТЕРМОСТОЙКИЕ НЕЙТРОНОПОГЛОЩАЮЩИЕ ФОСФАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА

**Лапко К.Н.**,<sup>а</sup> **Фролова Е.А.**,<sup>а</sup> **Бойба Д.Н.**,<sup>а</sup> **Ломоносов В.А.**,<sup>а</sup>  
**Ивашкевич О.А.**,<sup>а</sup> **Лесникович А.И.**,<sup>а</sup> **Кужир П.П.**,<sup>б</sup>  
**Максименко С.А.**,<sup>б</sup> **Седышев П.В.**,<sup>в</sup> **Швецов В.Н.**,<sup>в</sup> **Курилин А.С.**,<sup>в</sup>

<sup>а</sup>Белорусский государственный университет (БГУ), 220030, Минск,  
пр. Независимости, 4, e-mail: lapkokn@bsu.by

<sup>б</sup>Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем» БГУ,  
220030, Минск, ул. Ленинградская, 11, e-mail: sergey.maksimenko@gmail.com

<sup>в</sup>Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6,  
141980 Дубна, Московская область, Российская Федерация,  
shv@nf.jinr.ru

Предварительные экспериментальные работы показали перспективность использования фосфатных клеевых композиций для изготовления термостойких нейтронопоглощающих борсодержащих материалов. В связи с этим были исследованы композиции на основе алюмофосфатных клеевых составов и борсодержащих соединений:  $V_4C$ ,  $V_3C$ ,  $V_3Si$ ,  $VN$  в температурном интервале 20–1200 °С.

В работе проведены термический и рентгенофазовый анализы материалов, определены прочностные характеристики. Установлено, что при нагревании кроме процессов отверждения фосфатных композиций, в процессе термообработки на воздухе происходит окисление борсодержащих соединений с последующим взаимодействием продуктов окисления с компонентами фосфатных композиций. Установлено ингибирующее действие фосфатных составов на окисление кислородом воздуха борсодержащих соединений.

Определены температурные интервалы устойчивости исследованных составов.

Изучены нейтронопоглощающие свойства полученных материалов.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОАЛМАЗНЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ

**Ларионова И.С.,<sup>а,б</sup> Фролов А.В.,<sup>б</sup> Бычин Н.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>ООО Технологический центр «Наноплан»,

<sup>б</sup>ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»,  
659322, Бийск Алтайского края, улица Социалистическая 1,  
lab.nanodiamond@rambler.ru

Рядом исследований показано, что высокочистые наноалмазы могут быть маркерами различных заболеваний, использоваться для неинвазивной визуализации опухолей, для проведения иммуногистохимических исследований. Они также обладают высоким сорбционным потенциалом, поэтому перспективны для технологий выделения и очистки ряда биологически активных веществ.

Для медицинских и биотехнологических применений необходимы алмазные системы высокой степени дезагрегированности и чистоты, со стабильными физико-химическими свойствами поверхности. Большинство существующих наноалмазов, получаемых промышленным способом, не отвечают этим требованиям.

В настоящей работе представлена опытная технология получения высокочистых фракционированных алмазных гидрозолей, которые характеризуются средним размером частиц 70, 160, 350 нм. Исследованы особенности их коллоидных, электрокинетических и сорбционных свойств.<sup>1</sup> Экспериментально исследованы динамические состояния этих систем в зависимости от размера частиц и рН среды, определены условия, при которых в них достигается изотропное динамическое состояние, характерным признаком которого является минимальный уровень эффективной вязкости.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ларионова И.С., Бычин Н.В., Фролов А.В., Полева Л.И. Исследование состава и физико-химических свойств алмазных гидрогелей. *Коллоидный журнал*, 2004, №3, 1

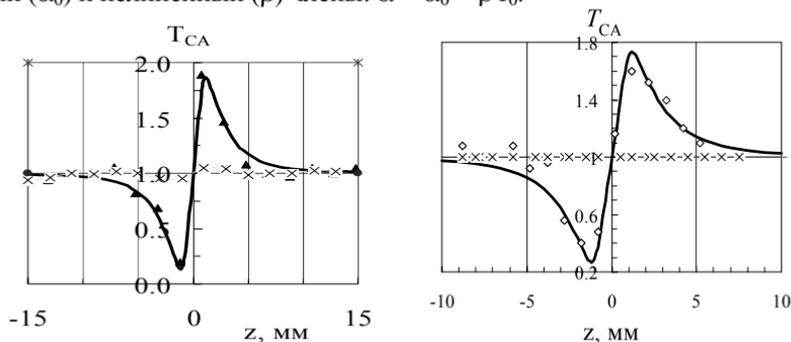
## НЕЛИНЕЙНОСТЬ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В РАСТВОРЕ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Ларюшкин А.С.<sup>1</sup>, Гришина А.Д.<sup>1</sup>, Кривенко Т.В.<sup>1</sup>, Савельев В.В.<sup>1</sup>,  
Rychwalski R.W.<sup>2</sup>, Ванников А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Учреждение РАН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 119991, Москва, Ленинский просп., 31; e-mail: van@elchem.ac.ru

<sup>2</sup> Department of Materials and Manufacturing Technology, Chalmers University of Technology, SE-41296 Göteborg, Sweden

Метод z-сканирования на основе фемтосекундного лазера применен для оценки нелинейности третьего порядка дисперсии закрытых одностенных углеродных нанотрубок. При z-сканировании измерительная ячейка движется вдоль сфокусированного лазерного луча. Измерялось пропускание света образцом в двух режимах – с диафрагмой (отверстие 0.1 см по центру диафрагмы), надеваемой на фотоприемник (режим  $T_{CA}$  – closed aperture) и без диафрагмы (режим  $T_{OA}$  – open aperture). Вследствие высокой интенсивности света в фокальной области возникали нелинейные оптические эффекты: коэффициент преломления возрастал до значения  $n = n_0 + n_2 I_0$ , коэффициент оптического поглощения включал линейный ( $\alpha_0$ ) и нелинейный ( $\beta$ ) члены:  $\alpha = \alpha_0 + \beta I_0$ .



На рисунках приведен ход зависимости  $T_{CA}$  от расстояния от фокуса ( $z = 0$ ): слева - в дисперсии нанотрубок в тетрагидроэтане (крестики -  $T_{CA}$  тетрагидроэтана), справа - в твердом композите из поливинилкарбазола и нанотрубок (крестики -  $T_{CA}$  подложки из стекла). Количество нанотрубок 1 мг в 1 мл раствора или в 1 г полимера.

Расчеты показали, что действительная часть диэлектрической восприимчивости, равная  $\chi^{(3)} = n_2'(n_0^2/0.0394)$ , не зависит от среды и составляет  $(3 \pm 0.1) \times 10^{-10}$  esu (electrostatic units, CGSE), мнимая часть -  $\chi^{(3)} = (\beta\lambda/4\pi) \times (n_0^2/0.0394) = 0.89 \times 10^{-11}$  esu.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-00260) и Шведского фонда Swedish Foundation for Strategic Research (SSF).

## РОЛЬ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ В ОСУЩЕСТВЛЕНИИ СВС- ПРОЦЕССА В СИСТЕМАХ Cr-B, Ti-Cr-B, Mo-B

Левашов Е.А., Пацера Е.И., Курбаткина В.В., Рогачев А.С.

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4, 164, patsera\_yevgeniy@mail.ru*

Работа посвящена изучению лимитирующей стадии процесса СВС в системах типа металл-бор на примере взаимодействия бора с металлами (Cr, Ti, Mo) в режиме горения.

Исследование структурообразования в волне горения смесей Cr-B, Ti-Cr-B, Mo-B, а также состава компактных продуктов синтеза и получение новых керамических материалов, проводили как на предварительно механически активированной (МА) шихте, так и на смесях без МА обработки.

МА шихты проводилась в планетарной мельнице марки АИР-0,015 при центробежном ускорении по оси барабана –  $250 \text{ м/с}^2$  и соотношении массы шаров к массе шихты – 10 : 1. Тепловой эффект реакции образования боридов определяли на быстродействующем калориметре сжигания марки БКС-4.

Влияние начальной температуры прогрева  $T_0$  на температуру горения  $T_c$  изучали микротермопарным методом. Скорость горения  $U_c$  определяли по данным видеосъемки. Реализовать процесс СВС в МА смесях удается уже при  $T_0 = 300 \text{ К}$ , в то время как в неактивированных смесях Ti-30% Cr-9.8%B и Ti-40% Cr-8.4%B – только при  $T_0 = 523 \text{ К}$  и при  $T_0 = 653 \text{ К}$ , соответственно.

Общей закономерностью исследуемых систем является линейная зависимость скорости горения от начальной температуры, а также то, что в некотором интервале  $T_0$  для МА шихты температура горения  $T_c$  очень слабо зависит от  $T_0$ . Исследование возможных химических реакций показало, что процесс горения лимитируется газотранспортной реакцией образования легколетучего оксида  $\text{B}_2\text{O}_2$  и последующим его переносом на поверхность частиц металла-реагента, где происходит хемосорбция и взаимодействие с образованием  $\text{B}_2\text{O}_3$  и борида металла. Поскольку газотранспортный перенос является слабо активированным процессом, то зависимость  $T_c$  ( $T_0$ ) очень слабая.

По технологии силового СВС- компактирования получены экспериментальные образцы боридной керамики. В системах Ti-Cr-B установлено образование ранее неизвестных тройных соединений типа  $\text{Cr}_4\text{Ti}_9\text{B}$  и  $\text{Ti}_2\text{CrB}_2$ .

## ВЛИЯНИЕ ЛИКВАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НА ВЯЗКОСТЬ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Левицкий И.А., Папко Л.Ф.

*Белорусский государственный технологический университет  
220006, Республика Беларусь, Минск, ул. Свердлова, 13а  
e-mail: keramika@bstu.unibel.by*

Синтез на основе многокомпонентных боросиликатных систем  $R_2O-RO-B_2O_3(Al_2O_3)-SiO_2$  широкого ряда стекловидных материалов – глазурей, эмалей, оптических и термостойких стекол – определяет потребность в установлении концентрационно-температурных зависимостей вязкости. Объектом исследования являются стекла систем  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  и  $Na_2O-CaO-B_2O_3(Al_2O_3)-SiO_2$ , содержащие, мол. %:  $SiO_2$  60–75;  $B_2O_3$  5–20;  $Al_2O_3$  0–10;  $CaO$  5–10;  $Na_2O$  5–20. Вязкость стекол в интервале значений  $10^{14}-10^4$  Па·с измерялась на вискозиметрах модели Orton BBV-1000 и Orton PPV-1000.

Вязкость стекол системы  $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  монотонно снижается с ростом температуры, при этом влияние отдельных компонентов согласуется с прочностью связей Me–O и их влиянием на степень полимеризации структурных группировок.

Особенностью хода температурной зависимости вязкости стекол системы  $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$  при содержании оксида бора 15–20 мол. % является сохранение показателей практически на одном уровне в температурном интервале 700–800 °С и резкое снижение при температуре свыше 850 °С. В области температуры стеклования (интервал значений вязкости  $10^{14}-10^{10}$  Па·с) наблюдается менее выраженное снижение вязкости таких стекол с температурой.

Изменения хода температурной зависимости вязкости в диапазоне значений  $10^{14}-10^4$  Па·с обусловлено влиянием фазового разделения ликвационного типа, присущего исследуемым боросиликатным стеклам. Ликвационная микроструктура преимущественно бинаодального типа выявляется по данным электронной микроскопии.

Установлено, что ликвационное фазовое разделение влияет на показатели вязкости при объеме капельной фазы не менее 30 %. При температурах до 800 °С вязкость стекла определяется высоковязкой стеклофазой; с повышением температуры увеличивается объем стеклофазы, обогащенной оксидом бора и компонентами-модификаторами, что приводит к резкому снижению вязкости, при этом влияние оксидов натрия и бора становится равнозначным. Ликвационное разделение капельного типа влияет также на характер температурной зависимости вязкости стекол с содержанием оксида кальция 10–15 мол. %.

## НАНОПОРИСТЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ, ТЯЖЕЛЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Левченко Л.М.

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева Сибирского Отделения РАН,  
630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3, luda@niic.nsc.ru*

В настоящей работе рассматриваются вопросы изучения структурных, текстурных особенностей углеродных нанопористых материалов, процессы их окисления и химического модифицирования.

С использованием современных физико-химических методов (ИК -, КР- спектроскопии, рентгеновской дифракции, РФЭС, ЭДС, EXAFS, электронной микроскопии), данных элементного анализа основного и примесного состава, а также сорбционных методов охарактеризованы свойства получаемых сорбентов, в том числе емкость по заданному компоненту.

Рассмотрены процессы сорбции токсичных (Hg), тяжелых (Pb, Ni, Си, Zn), щелочных, щелочноземельных (Na, Ca, Cs, Sr) и благородных (Au, Pt, Pd) металлов нанопористыми углеродными сорбентами.

На основании полученных изотерм сорбции, проведенных расчетов с применением уравнений адсорбции (Лэнгмюра, Фрейндлиха) и привлечением данных других методов обсуждается предполагаемый механизм сорбции комплексов ряда металлов из растворов на нанопористых углеродных материалах, который включает в себя несколько стадий:

- создание путем окисления углеродной поверхности иммобилизованных активных центров на основе O-содержащих полифункциональных групп, обладающих ионообменными и хелатирующими свойствами;
- взаимодействие иммобилизованных O-содержащих поверхностных функциональных групп, получаемых в процессе окисления и химического модифицирования углеродной матрицы, с комплексами металлов в процессе сорбции из растворов;
- протекание процессов окисления-восстановления комплексов, на примере хлорокомплексов Pt(IV) и Pt(II), на углеродной поверхности с образованием полимерных пленок, содержащих Pt(IV) и Pt(II).

Рассматриваются модели хемосорбции.

Для технологических процессов очистки сточных вод и воздуха разработаны сорбенты селективные на ртуть, которые прошли промышленные испытания и внедрены на ОАО «НЗХК» и ООО «СибРтуть».

Оцениваются возможности применения такого класса сорбентов в различных областях химической промышленности, экологии, медицине.

НИР выполняли по Госконтрактам ФАНИ Роснаука с ИНХ СО РАН.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НАНО ЧАСТИЦ PbTe-SnTe ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Леонтьев В.Г.,<sup>а</sup> Иванова Л.Д.,<sup>а</sup> Коровкина Н.Ф.,<sup>а</sup>  
Бенте К.,<sup>б</sup> Гременок В.Ф.<sup>в</sup>

<sup>а</sup>Учреждение Российской Академии Наук Институт Металлургии и Материаловедения им.А.А.Байкова РАН, Ленинский пр., 49, 119991 Москва,  
e-mail: leontiev\_v\_g@mail.ru

<sup>б</sup>Институт минералогии, кристаллографии и материаловедения, Лейпцигский университет, Scharnhorst str. 20, 04275, г. Лейпциг, Германия

<sup>в</sup> Научно-практический и Научно-исследовательский центр Материалов НАН Белоруссии, ул.П. Бровка, 19, 220072 г. Минск, Белоруссия

Работа посвящена изучению кристаллических фаз системы PbTe - SnTe и основана на успешных результатах предварительных работ систем PbX – SnX, где X=C и Se. В этих фазах, увеличении термоэлектрической эффективности связана с уменьшением решеточного вклада удельной теплопроводности и с увеличением электропроводности и коэффициентов Зеебека. Это может быть вызвано, если части слоя структур и поверхности раздела соответствующих зерен содержат устойчивые дефекты кристаллической решетки. В nano кристаллических материалах термоэлектрическая эффективность может быть существенно увеличена путем компактирования порошковых материалов с высокой удельной поверхностью. В проекте мы исследуем процесс создания наночастиц компонент твердых растворов PbTe – SnTe с высокой удельной поверхности (5-20 м<sup>2</sup>/г). Для исследования процесса синтеза использовали методы ТГ, ДСК, рентгенофазовый анализ, СЭ микроскопию и измерение удельной поверхности частиц. Выявлены стадии процесса разложения и взаимодействие компонентов. Проанализированы: влияние температуры процесса, газовой фазы на кинетику разложения, структуру, размер и удельную поверхность частиц. Были определены оптимальные режимы и получены однофазные частицы различного состава и размера.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований проект 11-08-01109-а и Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt e. V., проект Rus 10/008.

## НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ИЗОТИАЗОЛА: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Лидер Е.В.<sup>1</sup>, Лавренова Л.Г.<sup>1</sup>, Пересыпкина Е.В.<sup>1</sup>, Поткин В.И.<sup>2</sup>,  
Золотарь Р.М.<sup>3</sup>, Тимофеева В.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Россия, E-mail: lislalider@ngs.ru

<sup>2</sup> Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Беларусь

<sup>3</sup> Институт биоорганической химии НАН Беларуси, 220141, г. Минск, ул. Акад. Купревича, 5/2, Беларусь

<sup>4</sup> Центральный ботанический сад НАН Беларуси, 220012, г. Минск, ул. Сурганова, 2в, Беларусь

Интерес к комплексам меди(II) с производными изотиазола вызван активно исследуемой в настоящее время биологической активностью этих лигандов. Можно ожидать изменения характера биологического действия и его возрастания при переходе от изотиазолов к их комплексам с 3d-металлами. Данная работа посвящена новым координационным соединениям меди(II) с производными изотиазола, изучению их молекулярной и кристаллической структуры, а также исследованию их фунгицидной и инсектицидной активности.

В качестве потенциальных лигандов были выбраны 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновая кислота ( $HL^1$ ) и ее амид ( $L^2$ ). При взаимодействии  $HL^1$  с хлоридом меди(II) в зависимости от соотношения металл – лиганд образуются комплексы состава  $[Cu(H_2O)(L^1)Cl] \cdot 0.5H_2O$  (I) и  $Cu(H_2O)(L^1)_2$  (II). В результате реакций между различными солями меди(II) с  $L^2$  получены комплексы следующего состава:  $[Cu(L^2)Cl_2]_n$  (III),  $Cu(L^2)Br_2$  (IV),  $[Cu(L^2)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$  (V) и  $[Cu(L^2)_2(H_2O)_2](BF_4)_2$  (VI).

Все соединения изучены с помощью РСА. Показано, что  $L^1$  и  $L^2$  координируются бидентатно-циклически атомом азота изотиазольного цикла и одним из атомов кислорода заместителей. Исследована фунгицидная активность комплексов I – IV в отношении фитопатогенных грибов *Botrytis cinerea* и *Fusarium sp.*. Показано, что наибольшей фунгицидной активностью обладают комплексы II и III, полностью подавляющие развитие грибов в концентрации 0.125%. В лабораторных условиях на личинках колорадского жука проведено изучение возможности использования соединений I – IV в качестве синергистов инсектицида Кербер. Индивидуальные комплексы не вызвали гибели личинок. В вариантах с использованием Кербера наибольшую эффективность в борьбе с личинками колорадского жука показал гибридный препарат Кербер+IV.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Локшин Э.П., Тареева О.А.

УРАН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Анатиты  
e-mail: lokshin@chemy.colasc.net.ru

При дигидратном серноокислотном процессе переработки хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения значительная часть редкоземельных элементов (РЗЭ) попадает в экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), большая часть которой используется для разложения апатитового концентрата (оборотная ЭФК), а меньшая для производства минеральных удобрений (продукционная ЭФК).

На основе проведенных физико-химических исследований разработаны способы выделения концентратов РЗЭ из ЭФК:

- осаждение коллективного концентрата РЗЭ и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , содержащего около 4 мас.% оксидов РЗЭ в виде двойных сульфатов с натрием;
- осаждение концентрата РЗЭ, содержащего до 19.5 мас.% оксидов РЗЭ в виде двойных сульфатов с натрием;
- осаждение фторидно-фосфатного концентрата РЗЭ, содержащего около 7 мас.% оксидов РЗЭ в виде фторидов.

Извлечение РЗЭ в концентраты составляет, соответственно, 87.7, 81.6 и 93-95%. Во фторидно-фосфатный концентрат все РЗЭ извлекаются практически одинаково, что особенно важно, поскольку сумма РЗЭ в ЭФК обогащена иттрием и РЗЭ средней и иттриевой групп.

Первые два метода пригодны для извлечения РЗЭ из оборотной ЭФК, а последний – для извлечения как из продукционной, так и оборотной ЭФК.

В докладе обсуждаются распределение радионуклидов и методы первичной обработки концентратов РЗЭ, предусматривающие отделение фтора, фосфора и сульфат-иона.

Перспективы производства РЗЭ продукции из ЭФК на заводах России приведены в таблице.

**Таблица. Перспективы производства РЗЭ продукции**

Концентрат	Оксидов РЗЭ, т	$A_{\text{эфф}}$ , Бк·кг <sup>-1</sup>	Попутная продукция
Сульфатный	5700-6000	330	45000 т $\text{SiF}_4^*$
Фторидный	1950-4200**	800	-

\* - При осаждении коллективного концентрата.

\*\* - Не менее 4200 т, если получать фторидный концентрат из всей ЭФК.

Получаемый попутно  $\text{SiF}_4$  может быть легко очищен до уровня, допускающего его использование для производства поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОДИГИДРАТА

**Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р.**

*УРАН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты  
e-mail: lokshin@chemy.colasc.net.ru*

В ФДГ  $\geq 70\%$  редкоземельных элементов (РЗЭ) изоморфно сокристаллизовано с гипсом. Кристаллическая структура гипса характеризуется наличием двух слоёв сульфатных групп, тесно связанных между собой ионами кальция. Эти слои отделены друг от друга слоями молекул воды. Предположили, что в них коэффициенты диффузии протона и сульфат-иона из раствора внутрь кристалла гипса, а катионов РЗЭ и щелочных элементов, фосфат-анионов из гипса в раствор имеют значительно более высокие значения, чем обычно наблюдаемые в ионных кристаллах. Тогда из ФДГ при разумной продолжительности удастся выщелочить не только не входящие в кристаллическую структуру гипса, но и изоморфно сокристаллизованные с гипсом РЗЭ и фосфат-ион.

В опытах в растворы выщелачивания с 1-4 мас.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  извлечено 54-64.8 % общего количества РЗЭ и получены растворы с постепенно снижающейся концентрацией от  $>100$  до  $15\text{-}20 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  оксидов РЗЭ, от  $\geq 800$  до  $\approx 10 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$   $\text{P}_2\text{O}_5$ , от  $\geq 30$  до  $2 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{O}$  и от 10-35 до  $2.5\text{-}5 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$   $\text{K}_2\text{O}$  и гипс, соответствующий по содержанию фосфора требованиям строительной и цементной промышленности. Повышение концентрации серной кислоты в растворе способствовало ускорению выщелачивания. В растворы выщелачивания заметно переходил торий. Содержание его оксида относительно  $\sum \text{TR}_2\text{O}_3$  составляло около 0.1 мас.%. Из растворов выщелачивания с 4 мас.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  РЗЭ эффективно сорбировались катионитом КУ-2-8-чс, а основная часть примесей натрия, кальция, магния и тория оставалась в растворе выщелачивания. Изучено поведение индивидуальных РЗЭ при выщелачивании и сорбции, регенерация растворов выщелачивания.

Разрабатываемая технология может оказаться перспективной для организации геотехнологической комплексной переработки ФДГ как текущего производства, так и накопленного в отвалах.

При существующем объёме переработки апатитового концентрата на предприятиях России из фосфодигидрата можно получать около 7000 т суммы оксидов РЗЭ, около 3 млн. т. гипса, а также дополнительно извлекать 20000 т  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Научные основы эффективного природопользования, развития минерально-сырьевой базы, освоения новых источников природного и техногенного сырья».

## НОВЫЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВЫЕ РЕЦЕПТОРЫ БИОАКТИВНЫХ ОСНОВАНИЙ

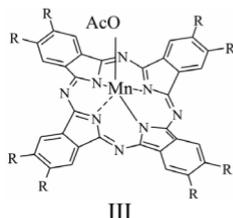
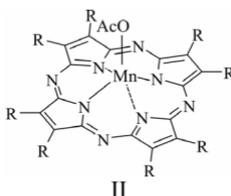
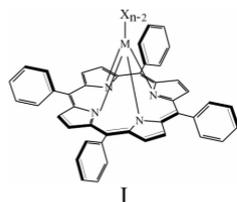
Ломова Т. Н.<sup>а</sup>, Моторина Е. В.<sup>а</sup>, Овченкова Е. Н.<sup>а</sup>, Ключев М. В.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт химии растворов РАН, 153045 Иваново, Академическая, 1,  
tnl@isc-ras.ru

<sup>б</sup>Ивановский государственный университет, 153025 Иваново, ул. Ермака, 39,  
klyuev@inbox.ru

В настоящее время большой интерес для координационной и прикладной химии представляют реакции координации или замещения лигандов с участием порфириновых комплексов высокозарядных катионов металлов  $(X)_{n-2}MP$  ( $X$  – ацидолиганд,  $P$  – дианион порфирина,  $n = 3$  и более). Они отличаются разнообразием возможных координационных полиэдров, имеют высокий эффективный заряд на центральном атоме и вакансии в первой координационной сфере, оставаясь координационно ненасыщенными. Образование супрамолекулярных комплексов с молекулами оснований является самой характерной реакцией  $(X)_{n-2}MP$  при функционировании в различных фазовых состояниях в природных объектах, технических устройствах и молекулярных машинах.

Исследована термодинамика и кинетика реакций I-III с биоактивными основаниями (пиридин, пиридил[60]фуллерен, пиперидин, имидазол, 1-метил-имидазол, бензимидазол, пиразин) в толуоле и хлороформе.



Рассматриваются термодинамические параметры, ступенчатый механизм, физико-химические данные идентификации промежуточных форм и спектральное проявление ступенчатых реакций металлопорфиринов с органическими основаниями. Установлены координация молекулы основания с образованием супрамолекул донорно-акцепторных комплексов и замещение аксиального лиганда новой молекулой основания в ступенчатых элементарных реакциях.

Получены уравнения, связывающие устойчивость супрамолекулярных комплексов с  $pK$  оснований. Показана перспектива использования металлопорфиринов в качестве рецепторов N-оснований в мембранах, сенсорах и аналитических устройствах для контроля качества пищевых продуктов, лекарств, а также различных газовых смесей на содержание VOCs.

Выполнено при поддержке Программы Президиума РАН N. 7, гранта РФФИ № 09-03-97556 и Программы Министерства образования и науки «Развитие научного потенциала высшей школы» № 2.2.1.1/2820, 2011 г.

## ПРОЦЕССЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНКАХ

Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.А.,  
Галушко Т.Б., Саунин Е.И.

Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (ИФХЭ РАН) 119991 Москва, Ленинский пр. 31. e-mail: [Lomovskoy@phychе.ac.ru](mailto:Lomovskoy@phychе.ac.ru)

Применение в медицинских и других биотехнических изделиях целлюлозосодержащих компонентов требует определенной стерилизации, которая в частности осуществляется в результате облучения их небольшими дозами гамма квантов.

Релаксационная спектроскопия полимерных материалов позволяет установить непосредственную связь между особенностями строения, характером теплового движения макромолекул, их сегментов и боковых групп и структурно-механическими свойствами<sup>[1]</sup>.

Методами релаксационной спектроскопии в режиме свободно затухающих крутильных колебаний при частоте  $\nu = 1,5$  Гц. исследовано влияние различных доз гамма-облучения на диссипативные процессы диацетата целлюлозы.

Для выяснения этого влияния были использованы пленочные образцы диацетата целлюлозы (марки для ацетатного шелка), с содержанием связанной уксусной кислоты 54,5 % На спектре  $\lambda = f(T, K)$  исходной системы диацетата целлюлозы (в дальнейшем ДАЦ) выявлено два пика диссипативных потерь  $\alpha$  и  $\gamma$ .

Облучение материала гамма - квантами в интервале доз от 1,1 кГр до 100 кГр проводилось на воздухе при температуре 10<sup>0</sup>С с мощностью излучения 2,1 кГр/час, что привело к изменению спектров внутреннего трения (температурного положения, интенсивности и ширины температурного интервала пиков потерь). Причём это изменение существенно зависит от дозы облучения.

Обработка экспериментальных частотно-температурных зависимостей  $\nu = f(T, K)$  показало, что модуль сдвига ДАЦ (определяемый как пропорциональный квадрату частоты,  $G \sim \nu^2$ ) имеет немонотонную зависимость от величины D. Увеличение дозы до  $D \approx 5$  кГр снижает величину модуля до минимального значения. Кроме того, при  $D > 1$  кГр зависимость модуля от температуры существенно уменьшается, а в интервале температур от +50 до 150<sup>0</sup>С практически не изменяется в отличие от исходной и термообработанной ДАЦ. При  $D \approx 5$  кГр ДАЦ обладает наиболее однородной (с позиции физико-химических характеристик) структурой с минимальной и незначительной величиной модуля, обусловленной подвижностью боковых радикалов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.

## УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ОГНЕЗАЩИТНЫЙ ПРЕПАРАТ С ВЫСОКОНДЕНСИРОВАННЫМИ ФОСФАТАМИ АММОНИЯ

**Лунева Н. К., Петровская Л. И., Езовитова Т. И.**

*Государственное научное учреждение «Институт общей  
и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»*

*220072, Минск, ул. Сурганова, 9, корпус 1,*

*e-mail: luneva@gic.bas-net.by*

Совершенствование технологии предупреждения пожаров всегда есть и будет одним из приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований.

Одним из направлений предупреждения пожаров является качественное осуществление упреждающей огнезащитной обработки строительных и бытовых материалов, тканей, ковров и т.п.

За 20-летний период проведения работ по созданию новых огнебиозащитных средств для целлюлозосодержащих материалов нами создано три поколения фосфор-азотных препаратов (БАН, БАН-Т, БОПОД), относящихся к I и II классам огневой эффективности, отличающихся эффективностью защитных свойств и устойчивостью к действию влаги.

Изучен механизм огнезащитного действия разработанных ингибиторов горения, процесс термического разложения импрегнированных ими целлюлозосодержащих материалов, оценено влияние неорганических добавок на интенсивность и кинетику обуглероживания древесины. Разработанные препараты нашли широкое использование в Республике Беларусь для защиты жилых и общественных зданий (аэропорт Минск-2, агрогородки РБ), спортивно-оздоровительных комплексов («Силичи», «Логойск»), культовых объектов и др.

Проводимыми в последнее время исследованиями нами установлено, что введение в фосфор-азотный ингибитор горения 4 – 5 % полифосфата аммония со степенью конденсации  $n > 1500$  существенно повышает эффективность огнезащитного действия препарата, подобное действие оказывает полифосфат аммония с  $n < 20$  в количестве более 20 %, что указывает на проявление синергизма огнезащитного действия между высококонденсированными фосфатами и амидным азотом, а также на образование плотно «сшитых» поперечными связями фосфатных систем с низкой теплопроводностью и высокой термостойкостью. Используя полученные данные, создан универсальный огнебиозащитный препарат, относящийся по эффективности к I группе огневой защиты, использование которого позволяет получать покрытие с высоким уровнем огне- (I) и биозащиты и устойчивостью к водным обработкам.

## ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ С ЗАДАНЫМ КОНТУРОМ МИНИМАЛЬНЫХ ПО ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Луцык В.И.

Бурятский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук,  
Отдел физических проблем; 670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 8  
e-mail: vluts@pres.bscnet.ru

Предложены новые принципы конструирования фазовых диаграмм [1-3]: 1) до сборки самой диаграммы разрабатываются пространственные схемы моновариантных реакций (или трехфазных реакций); 2) контролируется замыкание контуров рассчитанных термодинамически поверхностей нелинейчатой природы; 3) поверхности минимизируются по площади, подобно мыльным пленкам; 4) всем геометрическим элементам (точки, поверхности, фазовые области) присваиваются содержательные обозначение; 5) после компьютерной сборки пространственная модель фазовой диаграммы становится эффективным инструментом решения фундаментальных и прикладных задач.

Для исследования конкурентного участия эвтектических (мелких) и первичных (крупных) кристаллов введено представление о дисперсной коноде [4]. Определены условия формирования микроструктур с крупными, мелкими и смешанными кристаллами реагирующей с расплавом фазы.

В базовой для конструирования керамик и силикатных материалов системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [5] выявлены 325 концентрационных полей, среди которых 117 - двухмерных, 163 - одномерных и 45 - нульмерных. При этом диаграммы материального баланса позволяют определить доли фаз в любых концентрационных и температурных условиях.

Разработана технология поиска координат четверных эвтектик путем построения серии произвольно располагающихся двухмерных вертикальных сечений (метод непланарных конод) [6].

Полиэдрация многокомпонентных систем, осложняемых наличием микрокомплексов с внутренними точками и внутренними диагоналями, контролируется топологическими соотношениями [7].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. *Z. Naturforsch. A*, 2008, **63a**, 513.
2. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. *Crystallography Reports*, 2009, **54**, 1300.
3. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. *J. Thermal Analysis & Calorimetry*, 2010, **101**, 25.
4. Lutsyk V.I., Nasrulin E.R. *Crystallography Reports*, 2011, **56**. В печати.
5. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Savinov V.V. *Crystallography Reports*, 2011, **56**. В печати.
6. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. *Crystallography Reports*, 2011. В печати.
7. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Sumkina O.G. *Crystallography Reports*, 2011. В печати.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ ЦИРКОНОГЕЛЕЙ И ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ КАТИОНОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ НА НИХ

Лымарь А.А.

*Южно-Уральский государственный университет,  
454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76,  
e-mail: andreylymar@susu.ru*

Нанокластеры цирконогелей в виде частиц  $[ZrO(OH)_2]_n$  ( $n = 1-10$ ) моделировали при помощи комбинированной методологии с использованием метода Монте-Карло и последующей оптимизацией геометрии *ab initio* [1]. Сопоставление структурных характеристик экспериментальных гелей и рассчитанных кластеров проводили при помощи рентгеноструктурного анализа с использованием метода функций пар атомов Финбака-Уоррена [2]. В качестве сорбируемых объектов были выбраны ионы:  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . В рассчитанных комплексах определяли порядки связей по Малликену и теплоты реакции сорбции. Экспериментальные значения сорбционной ёмкости взяли из работы [3].

В качестве сорбционных центров рассматривали концевые ОН-группы, мостиковые ОН- и оксо-группы. Ион кальция имеет большой радиус, поэтому образует связи сразу со всеми сорбционными центрами, находящимися рядом с ним. Однако порядки образующихся связей имеют невысокие значения. Ион марганца преимущественно образует связи с концевыми и мостиковыми ОН-группами. Большинство связей, образованных ионами никеля и меди – с концевыми ОН-группами. Значения сорбционной ёмкости, определённые экспериментально, сопоставляли с суммой порядков связи сорбируемого иона с различными сорбционными центрами геля. Все зависимости имеют линейный характер. Лучшим из рассмотренных критериев является среднее по степеням полимеризации значение суммы порядков связей иона с концевыми ОН-группами цирконогеля.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Granovsky A.A. – <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
2. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел, М: «Высшая школа», 1980, 328 с.
3. Авдин В.В., Лымарь А.А., Батист А.В., Никитин Е.А., Белканова М.Ю., Потёмкин В.А. *Журнал структурной химии*, 2007, **48**, 4, 796.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, г/к № 16.740.11.0332.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ ПРОПЕНИЛФЕНОЛА $\alpha$ -ОЛЕФИНАМИ

**Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Джавадов М.А.,  
Джавадова З.М., Зейналов Н.Ю., Ганбаева Г.Ф.**

*Бакинский Государственный Университет, г.Баку, AZ-1073/1,  
ул.академика З. Халилова 23, индекс: AZ 1148  
e-mail : nemezida88@live.ru*

Для длительной эксплуатации современной техники в жестких условиях необходимо использование смазочных масел, обладающих достаточно высокой стабильностью и способностью работать в широком температурном интервале.

С целью создания смазочных масел, отвечающих по своим показателям требуемым нормам, наряду с использованием традиционных типов присадок необходима разработка новых экологически чистых присадок на основе доступных видов сырья.

Для разработки присадок алкилфенольного типа, отличающихся антиокислительными и др. важными свойствами исследована реакция алкилирования пропенилфенола  $\alpha$ -олефинами в присутствии комплексного катализатора на основе хлорида алюминия, толуола и этилхлорида. В качестве алкилирующего агента были использованы (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)- $\alpha$ -олефины от процесса олигомеризации этилена. Нами были определены основные факторы управляющие ходом реакции, которые позволяют сгруппировать опыты таким образом, чтобы минимизировать влияние изменений внешних условий на значения оцениваемых параметров.

В качестве критерия оптимизации был взят максимум выхода  $-y_1$  и индекс вязкости целевого продукта  $-y_2$  :

$$F_{\max} = f(x_1, x_2, x_3, x_4)$$

при следующих ограничениях на показатели процесса :

$$60 \leq x_1 \leq 120 ; 0,5 \leq x_2 \leq 1,5 ; 1 \leq x_3 \leq 5 ; 0,1 \leq x_4 \leq 0,5$$

где  $x_1, x_2, x_3, x_4$ - кодированные значения факторов, соответственно температура (°C), время реакции (ч.), мольное соотношение (моль), концентрация катализатора (%).

С применением метода линейного программирования определены оптимальные условия проведения процесса, позволяющие получить целевой продукт с высоким выходом и индексом вязкости порядка ~90.

$$\begin{cases} y_1^{\max} = 71,6 \% \\ y_1 = 88,2 \end{cases}$$

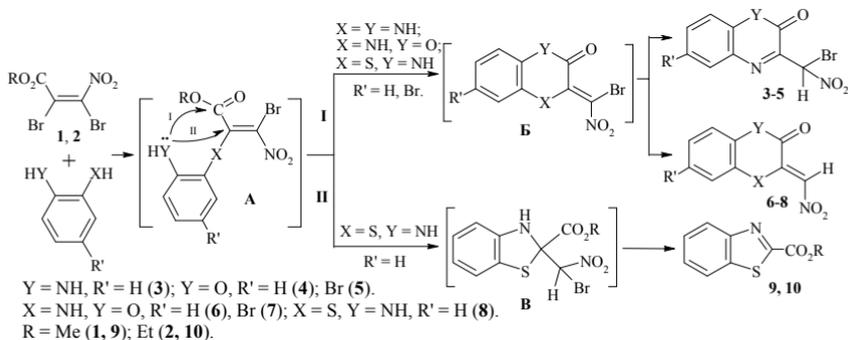
при следующих условиях:  $x_1=120^\circ\text{C}$ ;  $x_2=0,5\text{ч}$ ;  $x_3=1:1$ (моль);  $x_4=0.5$ (мас.%)

## α,β-ДИБРОМ-β-НИТРОАКРИЛАТЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СТАРТОВЫЕ РЕАГЕНТЫ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

**Макаренко С.В., Коваленко К.С., Шевченко А.Д.,  
Берстовицкая В.М.**

*Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена,  
191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48;  
e-mail: kohRGPU@yandex.ru*

α,β-Дибром-β-нитроакрилаты (**1**, **2**) – активные биелектрофильные субстраты, способные легко взаимодействовать с бинуклеофилами, открывая препаративно доступные пути синтеза гетероциклических систем. Нами впервые изучены реакции этих галогеннитроалкенов с *o*-фенилендиамином и его *O*- и *S*-гетероаналогами.



Оказалось, что в ходе одnoreакторных процессов реализуются серии каскадных превращений, включающих реакцию  $S_N\text{Vin}$  и дальнейшую гетероциклизацию интермедиата (**A**) за счет атаки второй нуклеофильной группы по двум конкурирующим реакционным центрам:

по карбонилу сложноэфирной функции, что приводит к шестичленному циклу (**B**) и дальнейшей изомеризации *экзо*-двойной связи (продукты **3-5**) или замещению галогена на водород в амино(тио)бромнитро-винильном блоке (продукты **6-8**) /пути I/;

по кратной  $\text{C}=\text{C}$  связи, что завершается образованием пятичленного цикла (**B**) и его дальнейшей ароматизацией путем элиминирования бромнитрометана (продукты **9, 10**) /пути II/.

Найдены и проанализированы основные факторы, определяющие направление изучаемых реакций.

Полученные соединения представляют интерес как потенциально биологически активные вещества, так как бензодиазин, бензотиазин и бензоксазин являются ключевыми структурами ряда природных соединений и лекарственных средств.

## ЭКСТРАКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОДВОДНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗЯДОВ

Максимов А.И., Хлюстова А.В.

*Институт химии растворов РАН, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1,  
kav@isc-ras.ru*

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000,  
Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7*

Системы электрических разрядов, в которых в качестве одного или обоих электродов выступают растворы электролитов, могут иметь ряд перспективных направлений в использовании, например, модификация природных и синтетических полимеров, очистка и стерилизация воды. Зажигание электрических разрядов внутри объема электролита приводит к активации растворов и образованию химически активных частиц, инициирующих протекание окислительно-восстановительных процессов. Изучение действия электрических подводных разрядов на водные растворы, содержащие природные полимеры, было целью нашего исследования.

В качестве подводных электрических разрядов использовались диафрагменный и торцевой. Изучалось воздействие на растворы, содержащие природные полимеры – древесные опилки разных пород. Регистрировалось изменение спектров поглощения раствора в ходе газоразрядного воздействия с использованием спектрофотометра СФ 103 в диапазоне длин волн 190-1100 нм.

Эксперименты показали, что воздействие подводных электрических разрядов приводит к появлению в спектрах поглощения растворов максимумов при 205 и 275 (280) нм, что соответствует выходу в раствор сиригилфенилпропанола и гваяцилфенилпропанола – ароматических составляющих природного лигнина. Было отмечено, что выход сиригилфенилпропанола происходит только под действием торцевого разряда (в случае листовых пород). Действие диафрагменного разряда приводит к большему выходу гваяцилфенилпропанола по сравнению с торцевым разрядом.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТЕТРАЭДРА KCl-KVO<sub>3</sub>-LiVO<sub>3</sub>-LiKMoO<sub>4</sub> ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li, K || Cl, VO<sub>3</sub>, MoO<sub>4</sub>

**Малышева Е.И., Губанова Т.В., Гаркушин И.К.**

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244. г. Самара, 443100. Самарская область. Россия.

Тел.: (846) 278-44-77. E-mail: baschem@samgtu.ru, mallena\_05@mail.ru

Для решения различных технологических задач, а также для разработки новых солевых композиций на основе сочетания различных компонентов с заданными физико-химическими свойствами необходимо знание процессов, протекающих в расплавах солевых систем, это требует исследования фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм. С этой целью в работе методом дифференциального термического анализа (ДТА)<sup>1</sup> был исследован тетраэдр KCl-KVO<sub>3</sub>-LiVO<sub>3</sub>-LiKMoO<sub>4</sub> являющийся стабильным элементом четырехкомпонентной взаимной системы Li, K || Cl, VO<sub>3</sub>, MoO<sub>4</sub>.

Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра представлен на рис. 1. Для построения ликвидуса системы, нахождения и определения характеристики точки неинвариантного равновесия в стабильном тетраэдре выбран одномерный политермический разрез *MN* в двумерном политермическом сечении *abc*. Последовательным изучением разрезов  $b \rightarrow \bar{E} \rightarrow \bar{E}$  и  $KCl \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$  определены состав и температура четверной эвтектической точки.

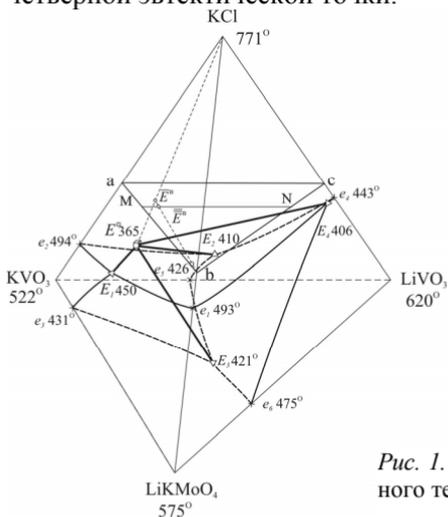


Рис. 1. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра KCl- KVO<sub>3</sub>-LiVO<sub>3</sub>-LiKMoO<sub>4</sub>

### ЛИТЕРАТУРА

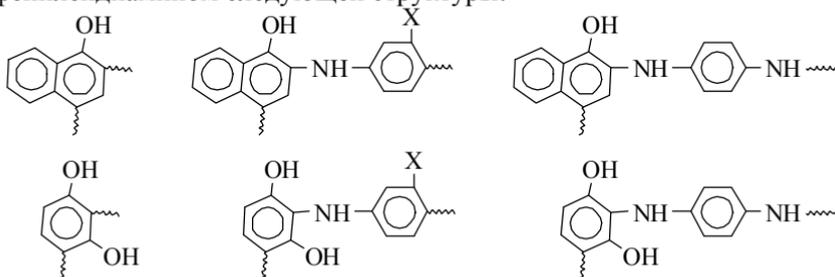
1. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. – 526 с

## ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ТЕПЛОСТОЙКИХ ПРОЧНЫХ РЕЗИН С ПРИМЕНЕНИЕМ ОЛИГОГИДРОКСИ- И СООЛИГОГИДРОКСИАМИНОАРИЛЕНОВ

**Мамедов Б.А., Шахназарли Р.З., Рзаев Р.А., Ищенко Н.Я.,  
Мамедов М.М., Назаралиев Х.Г., Нуруллаева Д.Р., Гулиев А.М.**

*Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана, Az5004, Сумгайыт, С.Вургуня 124  
e-mail: abasgulu@yandex.ru; ipoma@science.az*

Синтезированы реакционноспособные олигомеры 1-нафтола и 1,3-дигидроксибензола и их соолигомеры с анилином, о-толуидином и п-фенилендиамином следующей структуры:



Учитывая то, что олигомеры такого типа обладают термостойкостью, парамагнетизмом и высокой электропроводностью<sup>1-3</sup>, их использовали как активную добавку к эластомерам при изготовлении резин.

Получены резиновые смеси на основе бутильного и бутадиеннитрильного каучуков по стандартной рецептуре, но сажа частично или полностью заменена вышеуказанными олигомерами. Установлено, что рост содержания вводимых олигомеров приводит к повышению удельной электропроводности резин до  $\sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Эффект перколяции достигается при 22÷28 м.ч. олигомеров на 100 м.ч. каучука. Рост продолжительности вальцевания резиновой смеси сопровождается увеличением электропроводности, а также снижением предельных концентраций вводимых олигомеров, приводящих к перколяции. Наряду с этим, в результате частичной или полной замены сажи полисепрарженными олигомерами, улучшаются теплофизические и прочностные показатели изготовленных резин.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Mac-Diamid A.G., Epstein A.J. *Synth. Met.*, 2000, **114**, 155.
2. Shin J.S., Kim J.H., Cheong I.W. *Synth. Met.*, 2005, **151**, 246.
3. Pud A., Ogurtsoc N., Korzhenko A., Shapoval Q. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**, 1701.

Работа выполнена в рамках гранта УНТЦ № 5076

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИИЗОЦИАНАТА

**Марышева М.А., Рахимова Н.А., Рахимов А.И., Марышев А.Ю.,  
Медведев В.П., Желтобрюхов В.Ф.**

*Волгоградский государственный технический университет,  
400131, Россия, Волгоград, пр. Ленина 28, ВолГТУ,  
E-mail: organic@vstu.ru*

Нами было проведено окисление полипропилена в условиях его радикального инициирования в среде ароматических углеводородов. В результате образуется полипропилен со сравнительно низкой молекулярной массой ~ 85 000 - 90 000 (исходный полипропилен использовался с массой до 400 000). Окисленный низкомолекулярный полипропилен содержит гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группы. Такой функционализированный низкомолекулярный полипропилен хорошо совместим с различными ингредиентами композиционных материалов. Благодаря наличию функциональных групп он может использоваться как «активный компонент» реагирующий с функциональными группами ингредиентов входящих в состав композиционных материалов<sup>1</sup>.

Нами было изучено взаимодействие функциональных групп присутствующих в полипропилене с изоцианатными группами полиизоцианата совместно вводимого в гидроксилсодержащие каучуки ПДИ-1К или LBH-3000V, поскольку комплекс свойств полимерных композиционных материалов во многом определяется формирующейся в процессе отверждения химической и фазовой структурой. Первым компонентом композиций является полиизоцианат – вязкая жидкость тёмно-коричневого цвета с молекулярной массой около 1000 и содержанием NCO-групп порядка 30 - 32%. В качестве второго компонента вводили окисленный полипропилен с молекулярной массы около 85 000 - 90 000. Композицию получали их смешением с добавлением катализатора при соотношении реакционноспособных групп NCO:ОН 1:2<sup>2</sup>. Отверждение связующих осуществлено при комнатной температуре в течение 48 - 72 часов и завершился на 5-е сутки. Полученный образец обладает твердостью в 35 - 50 условных единиц по Шору, и имел температуру плавления 156 °С.

Таким образом, в процессе получения композиции для покрытий с повышенными динамическими и упругогистерезисными свойствами на основе гидроксилсодержащего каучука, полиизоцианата с добавкой модифицированного полипропилена происходит полифункциональные взаимодействия между взятыми ингредиентами с образованием нового композиционного материала.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Нехорошева, А.В. Автореферат дис. доктора тех. наук. Санкт-Петербург, 2009.- 30с.
2. Рахимов, А.И. Химия и технология органических перекисных соединений – М.: Химия, 1979.-392с., ил.

## РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ЛЕГИРОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ МАГНИЕМ

**Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Палатников В.Н.**

*Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких  
элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева*

*Кольского научного центра РАН*

*184209 Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д.26а, Россия*

*e-mail:masloboeva@mail.ru*

Сегнетоэлектрические монокристаллы ниобата лития (НЛ) находят широкое использование в различных областях нелинейной оптики. Кристаллы НЛ обладают значительным эффектом фоторефракции (optical damage), существенно ограничивающим его оптические приложения [1]. Получение однородных монокристаллов НЛ, легированных нефоторефрактивными примесями (Mg, Zn и др.) в области, так называемых, пороговых концентраций (4-5.5 мол % MgO , 4-7.7 мол% ZnO в LiNbO<sub>3</sub>), при которых в значительной степени подавляется оптическое повреждение кристаллов [2,3], представляет собой важную технологическую задачу.

Целью данной работы является нахождение эффективных способов гомогенного легирования кристаллов НЛ магнием. Легирующую примесь (MgO) либо вводили непосредственно в шихту перед выращиванием монокристалла НЛ, либо приготавливали лигатуру из шихты и оксида магния путем интенсивного перемешивания в течение 24 часов с последующей термической обработкой смеси при 1250<sup>o</sup>C. Выращенные методом Чохральского монокристаллы НЛ:Mg в первом случае имели ростовые полосы в радиальном и осевом направлениях, что указывает на неоднородное распределение примеси при выращивании кристалла. Разработан также способ, заключающийся во введении примеси Mg непосредственно в структуру пентаоксида ниобия на стадии экстракционной переработки ниобийсодержащего сырья с последующим использованием легированного пентаоксида Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в качестве компонента при синтезе шихты для выращивания монокристаллов НЛ с низким эффектом фоторефракции. Достигнута высокая воспроизводимость содержания Mg в пентаоксиде ниобия в выбранных условиях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. - М.: Наука. 2003. - 255 с.
2. Волк Т.Р., Рубинина Н.М. ФТТ, 1991.33, № 4, 1192.
3. Volk T. R., Wohlecke M. J. Ferroelectrik Review, 1998, 1, 195.

Работа при финансовой поддержке гранта НШ 6722.2010.3.

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ СУЛЬФАТ ТИТАНА (IV)- ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ИОНООБМЕННОГО МАТЕРИАЛА

**Маслова М.В., Герасимова Л.Г.**

*Учреждение Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, 184209 Апатиты, Мурманской обл., Ферсмана 26а, академгородок, e-mail maslova@chemy.kolasc.net.ru*

В последнее время возрос интерес к фосфатам титана, как ионообменным материалам, способным эффективно очищать водные растворы от радионуклидов, катионов цветных тяжёлых металлов<sup>1-2</sup>. Известно большое количество публикаций по синтезу кристаллических фосфатов титана, в то время как сведения по получению аморфных аналогов носит отрывочный и несистематизированный характер<sup>3-4</sup>. Целью настоящих исследований являлось изучение состава и сорбционных свойств фосфатов титана, выделенных в одном из разрезов системы  $TiO_2-H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$  с фиксированным расходом  $H_3PO_4$  по отношению к  $TiO_2$ .

Показано влияние концентрационных параметров исходных сульфатных титаносодержащих растворов на состав и свойства конечных продуктов. Выявлены закономерности между состоянием титана (IV) в растворе и составом формирующейся фазы фосфата титана. Установлено, что концентрация серной кислоты в исходном растворе оказывает решающее влияние на получение продукта с высокими ионообменными свойствами. Полученные данные могут служить основой для проведения направленного синтеза продукта с высокими ионообменными свойствами

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sahu B.B., Parida K., J. Coll Interface Sci., 2002, 248, 221-230.
2. A. Nilchi, M.Ghanadi Maragheh, A.Khanchi, M.A. Farajzadeh, A.A. Aghaei, J.Radioanal. and Nucl. Chem., 2004, 261 (2), 393-400.
3. Clearfield, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 2865-2872.
4. X. S. Li, A.R. Courtney, W.Yantasse, S.V. Mattigod, G.E. Fryxell *Inorg. Chem. Commun.* , 2006, 9, 293-295.

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Матвеева В.Г.<sup>а</sup>, Сульман Э.М.<sup>а</sup>, Сульман М.Г.<sup>а</sup>, Бронштейн Л.М.<sup>б</sup>,  
Валецкий П.М.<sup>в</sup>, Лакина Н.В.<sup>а</sup>, Долуда В.Ю.<sup>а</sup>**

*аТверской государственный Университет, Институт нано- и биотехнологии,  
Наб. А. Никитина 22, Тверь, sulman@online.tver.ru*

*бУниверситет Индианы, химический факультет, США*

*в Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

В настоящее время вопросы экономии природных ресурсов и сохранения экологического равновесия между результатами антропогенной деятельности и окружающей средой имеют глобальное значение. К одним из основных и наиболее опасных загрязнителей водных источников относятся производные фенолов. Фенол и его гомологи являются трудно разрушающимися соединениями, ингибирующими биосинтез микроорганизмов, что значительно затрудняет самоочистку водных объектов. Кроме того, фенол и его производные обладают высокой токсичностью для человека (ПДК в питьевой воде составляет 0.001 мг/л).

Каталитическая очистка сточных вод представляет собой селективный и почти безосадочный метод: фенолы окисляются до диоксида углерода и воды. Грамотный выбор условий осуществления процесса (температура, давление, рН, продолжительность) и каталитической системы (металлы, носитель и его поверхностные характеристики) позволяет проводить процесс с максимальной эффективностью.

Целью данной работы стало создание эффективной технологии глубокой очистки сточных вод от фенолов. Был синтезирован ряд полимерных катализаторов на основе сверхсшитого полистирола (СПС), импрегнированного наночастицами металлов платиновой группы (Pd, Pt, Ru), которые показали высокую активность в жидкофазном окислении фенола. В ходе проведенной работы были подобраны оптимальные условия окисления фенола: тип катализатора, рН, температура, давление, концентрация субстрата и катализатора. В случае полного окисления фенола было показано, что катализаторы на основе СПС позволяют снизить температуру проведения процесса до 50-80<sup>0</sup>С и давление до 10-25 атм. Необходимо также отметить, что синтезированные каталитические системы обладают высокой стабильностью и могут быть применены в качестве промышленных катализаторов очистки сточных вод.

Работа при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации и Российского фонда фундаментальных исследований.

**КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ****Матрунчик Ю.В., Воробьева Е.В.**

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9  
E-mail: [secretar@igic.bas-net.by](mailto:secretar@igic.bas-net.by)*

Полимерные гидрогели (ПГГ) представляют собой материалы, способные поглощать и удерживать в течение длительного времени большое количество воды и водных растворов.

Нами разработан новый способ получения ПГГ и синтезирован гидрогель на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта с регулируемыми свойствами, устойчивый при контакте с различными средами. Полимерный гидрогель использован для изготовления композиций с поверхностно-активными веществами (ПАВ), этанолом, низкомолекулярными солями.

Установлены закономерности изменения реологических характеристик в процессе набухания ПГГ в присутствии ПАВ различного типа в зависимости от знака заряда, гидрофильно-липофильного баланса, концентрации ПАВ и температуры. Показано, что вязкость композиции ПГГ-анионоактивное ПАВ (олеат натрия) возрастает в сто раз по сравнению с раствором ПАВ и в 10 раз по сравнению с ПГГ. В присутствии катионоактивного ПАВ происходит выделение жидкой фазы – коллапс гидрогеля.

Выявлена селективная сольватация полимерного гидрогеля компонентами смешанного растворителя вода-этанол. Показано, что при увеличении содержания этанола в бинарной смеси до 60 % степень набухания возрастает, дальнейшее увеличение содержания этанола в поглощаемой жидкости снижает степень набухания ПГГ.

В результате исследования влияния низкомолекулярных электролитов (сульфатов калия, меди, цинка и железа (II и III)) на степень набухания полимерного гидрогеля в зависимости от заряда катиона и концентрации соли установлены условия, определяющие максимальную степень набухания и влагоудерживающие свойства в растворах низкомолекулярных солей.

Разработанные композиции после испытаний рекомендованы для использования в бытовой химии, в области охраны труда (средства для обработки рук), медицине (антисептические препараты), агрохимии (предпосевная обработка семян растений).

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА

**Махова Н.И., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Скудин В.В.,  
Шульмин Д.А.**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047,  
Москва, Миусская пл., д. 9,  
e-mail: n.i.makhova@gmail.com*

Композиции на основе соединений молибдена являются эффективными катализаторами многих важнейших процессов нефтехимической отрасли, например, гидрокрекинга углеводородов.<sup>1</sup> Одним из перспективных методов получения высокодисперсных соединений молибдена и материалов на их основе считается золь-гель метод.<sup>2</sup>

Целью настоящей работы являлась разработка способов синтеза гидрозольей оксида молибдена (VI) с использованием методов пептизации и конденсации, а также молибденовых синей. Синтезированные золи были охарактеризованы с точки зрения их агрегативной устойчивости, а также размера, формы и фазового состава частиц.

Методом конденсации золи  $\text{MoO}_3$  получали добавлением азотной кислоты в раствор гептамолибдата аммония (ГМА) в присутствии стабилизатора. В зависимости от условий синтеза размер частиц менялся от 2 до 20 мкм. Золи сохраняли агрегативную устойчивость в течение 1 недели.

В случае метода пептизации золи получали последовательно осаждали  $\text{MoO}_3$  азотной кислотой, промывали осадок от электролита, затем пептизировали его в воде с последующей УЗ-обработкой. Размер частиц составлял 0,5-2 мкм (метод ПЭМ). Золи были устойчивы в течение 4 дней.

Молибденовые сини были получены восстановлением ГМА органическим восстановителем, глюкозой, в кислой среде. Было показано, что частицы зольей имеют сферическую форму, а размер их не превышает 15 нм. Золи сохраняли агрегативную устойчивость в течение 6 месяцев.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Симагина В.И. Молибден и вольфрам в промышленных катализаторах / В.И. Симагина, Л.П. Милова, В.Н. Пармон // Катализ в промышленности.- 2009. - №4. – С.6-2.

2. Klein.L.C. Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes. – New Jersey: Noyes Publications, 1988. – 424 p.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг.» (Г.К. № П1001) и проекта РФФИ № 10-03-01002-а.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ МОЛЕКУЛ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕРОКСОГИДРАТАХ АМИНОКИСЛОТ

**Медведев А.Г.,<sup>а</sup> Чураков А.В.,<sup>а</sup> Жубриков А.В.,<sup>а</sup> Трипольская Т.А.,<sup>а</sup>  
Лев О.,<sup>б</sup> Новоторцев В.М.,<sup>а</sup> Приходченко П.В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Курнакова Н. С. Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31,  
e-mail: sashka21ru@gmail.com*

<sup>б</sup>*Институт прикладной химии, Иерусалимский университет, 91904,  
Иерусалим, Израиль*

Значительный интерес представляет изучение механизмов мембранного транспорта и биоокислительных процессов с участием пероксида водорода, происходящих в клетках живых организмов. Модельными соединениями для таких исследований могут служить пероксогидраты аминокислот, позволяющие изучать водородные связи, образуемые между молекулами пероксида водорода и аминокислот.

В данной работе представлены данные о девяти пероксогидратах природных аминокислот<sup>1-2</sup>, охарактеризованных методом РСА, проведено сравнение параметров водородных связей. Показано, что донорные водородные связи, образуемые молекулами пероксида водорода в пероксогидратах, значительно сильнее, чем донорные водородные связи, образуемые молекулами воды в гидратах соответствующих аминокислот. Предположено, что донорные водородные связи пероксида водорода играют определяющую роль в формировании кристаллической структуры пероксогидратов аминокислот.

Пероксогидраты глицина и  $\beta$ -аланина содержат рекордные для органических пергидратов количества пероксида водорода – 40,47% и 43,30% соответственно. Исследуемые соединения могут найти применение в фармацевтической промышленности и медицине, а также для концентрирования пероксида водорода и получения безводных пероксидных растворов<sup>3</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Churakov A.V., Prikhodchenko P.V., Howard J.A.K., Lev O. *Chemcommun*, 2009, **28**, 4224.
2. Prikhodchenko P.V., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A., Churakov A.V., Wolanov Y., Howard J.A.K., Lev O. *CrystEngComm*, 2011, DOI: 10.1039/c0ce00481b.
3. Wolanov Y., Lev O., Churakov A.V., Medvedev A.G., Novotorsev V.M., Prikhodchenko P.V. *Tetrahedron*, 2010, **66**, 5130.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-12151-офи-м, 09-03-92476 и 11-03-00551), Научная школа НШ-8503.2010.3.

## НОВЫЕ ОТВЕРЖДАЮЩИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ КЛАССА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИНОВ

**Медведева К.А., Черезова Е.Н.**

*Казанский государственный технологический университет,  
420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68,  
e-mail: ksmedvedeva@rambler.ru*

Направлением исследования стало получение новых ароматических полиаминов (АП) в качестве отверждающих агентов для эпоксидных смол. АП были синтезированы по реакции взаимодействия фенола с аминотетрафункциональным агентом, с изменением порядка загрузки исходных компонентов, их мольного соотношения и температуры синтеза.<sup>1</sup> Отличительной особенностью, синтезированных продуктов является их светлая окраска, что предпочтительно при создании светлых и декоративных эпоксидных материалов.

Отверждающая способность синтезированного продукта, была охарактеризована по продолжительности времени желатинизации (жизнеспособности), которая составила 30-45 минут, в зависимости от условий проведения синтезов отвердителей, прочности клеевого соединения эпоксидной смолы, отвержденной разработанным АП, и содержанию гель-фракции в отвержденной эпоксидной смоле методом экстракции эпоксидных пленок.<sup>2-3</sup>

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии показано, что процесс отверждения завершается, в основном, через двое суток.

Выявлены АП, позволяющие формировать сетчатые полимерные материалы с хорошими прочностными характеристиками.

Определено, что увеличение количества вводимого в композиции отвердителя приводит к повышению содержания гель-фракции в эпоксидном материале, которое достигает по истечению 4-х недель 98%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Медведева К.А., Черезова Е.Н. Новые отвердители для эпоксидных смол класса полиаминоалкилфенолов // V международная научно-техническая WEB-конференция «Композиционные материалы»/ Сборник материалов, Киев, 2010. – с. 77-79.

2. ТУ 2494-511-00203521-94. Отвердитель марки АФ-2 для эпоксидных смол. – Взамен ТУ 6-05-1663-74; введ. с 01.05.95. – 18 с.

3. ГОСТ 14759-69. Клеи. Метод определения прочности при сдвиге; введ. 1970-01-01. – М.: ИПК изд-во стандартов, 1999. - 13 с.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК №14.740.110383.

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ФОТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ****Мелкозеров С.А.<sup>а</sup>, Липунова Г.Н.<sup>б</sup>, Первова И.Г.<sup>а</sup>, Липунов И.Н.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> Уральский государственный лесотехнический университет  
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, e-mail: biospera@usfeu.ru

<sup>б</sup> Институт органического синтеза Уральского отделения РАН  
620990, Екатеринбург, ул. Академическая/С. Ковалевской, 22/20

Перспективы совершенствования фотохромных материалов в значительной степени зависят от успехов в изучении влияния структуры соединения на эффективность и спектрально-кинетические характеристики фотоактивных систем.

В результате систематического спектрально-кинетического исследования растворов 3-алкил-, 3-гетарил- и 3-арилформазапов установлены закономерности фотоактивных превращений в условиях стационарного и импульсного фотолиза. Фотохромизм 3-фенилформазапов обусловлен Z/E-изомеризацией относительно простой C–N и двойной N=C связей, в то время как для 3-алкилформазапов характерна фотоизомеризация только по связи C=N. Наблюдаемые под действием лазерного излучения процессы фотопревращения 3-метилбензотиазолилформазапов в растворах свидетельствуют о наличии промежуточных продуктов, связанных с возможностью существования нескольких изомерных и таутомерных форм молекул гетарилформазапов.

Наличие гетероциклических заместителей в составе формазапов и гидразапов открывает новые возможности для их фотохромных превращений, позволяет варьировать протекание процессов изомеризации, ионизации и таутомерии. На примере гетарилгидразапов широкого ряда и их цинковых комплексов установлено влияние структурных особенностей (гетероциклического или арильного фрагмента альдегида) на проявление фотохромных и люминесцентных свойств, возможность изменения спектральных характеристик соединений. Перенесение органического люминофора в состав полимерной композиции показало сохранение люминесцентных свойств, что даёт возможность использовать данные соединения в технологии в более удобной форме.

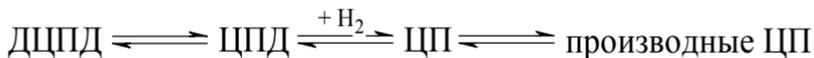
Обнаруженные закономерности позволяют выявить структурные критерии целенаправленного поиска перспективных соединений с высокими люминесцентными и фотохимическими свойствами и могут быть применены для решения вопросов фотохимии (для создания устройств оптики, оптоэлектроники, оптической памяти и модуляции излучения на их основе).

## ОТ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА К ПРОИЗВОДНЫМ ЦИКЛОПЕНТЕНА – ПЕРСПЕКТИВНЫМ ПРОДУКТАМ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ

**Мещечкина А.Е., Среднев С.С., Суровцева Э.А., Мельник Л.В.,  
Рыбина Г.В., Москвичев Ю.А.**

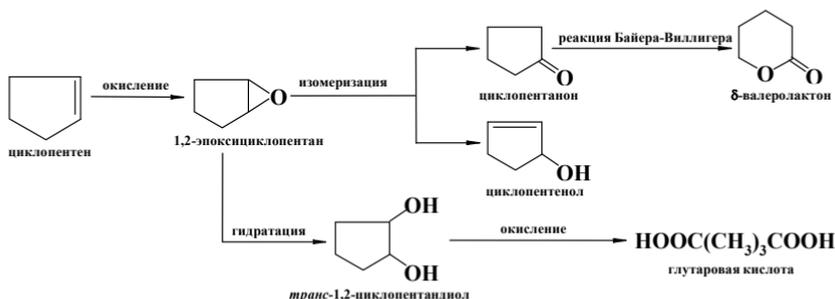
*ГОУВПО «Ярославский государственный технический университет»,  
150000, Ярославль, Московский пр-кт, 8. rybinagv@yustu.ru*

Рост мировых объёмов производства дициклопентадиена (ДЦПД) на основе C<sub>5</sub>-фракции пиролиза открывает широкие перспективы для синтеза цикlopентена (ЦП) и его производных.



Технология получения ДЦПД уже реализована в промышленном масштабе. Стадии мономеризации ДЦПД и гидрирования цикlopентадиена (ЦПД) в ЦП отработаны на опытно-промышленных установках в НПО «Ярсинтез» (г. Ярославль).

Нами разработана методика окисления цикlopентена гидропероксидом изопропилбензола или водным раствором пероксида водорода, позволяющая селективно получать 1,2-эпоксидциклопентан, являющийся источником различных кислородсодержащих соединений.



Разработанные методики характеризуются высоким выходом целевых продуктов, достаточно простой технологией их выделения требуемой чистоты, доступными реагентами и катализаторами.

Полученные соединения применяются в качестве синтонов многих органических синтезов. Так, цикlopentanон используется как растворитель и вместе с цикlopентенолом применяется в производстве фармацевтических препаратов и душистых веществ. 1,2-эпоксидциклопентан и 1,2-циклопентандиол входят в состав полимеров, стабилизаторов и пластификаторов. Всё это позволяет рекомендовать их для освоения в производстве предприятиями малой химии.

## ПЛАСТИФИКАЦИЯ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ ЭПОКСИДИРОВАННЫМИ РАСТИТЕЛЬНЫМИ МАСЛАМИ

Милославский Д.Г., Рахматуллина А.П., Ахмедьянова Р.А.,  
Лиакумович А.Г.

*Казанский Государственный Технологический Университет, 420015,  
г. Казань, ул. Карла Маркса д. 68.  
e-mail: basding@mail.ru*

В РФ в качестве основного мягчителя в шинной промышленности на протяжении последних десятилетий используется нефтяное ароматическое масло ПН-6, не отвечающее современным экологическим требованиям.

Альтернативой ему могут стать нетоксичные продукты на основе растительного сырья, например эпоксицированные растительные масла.

Известно, что эпоксидные соединения в резиновых смесях увеличивают когезионную и адгезионную прочность, эластичность, снижают вязкость резиновых смесей.<sup>1</sup>

Подсолнечное масло с различной степенью эпоксицирования полученное по разработанной на каф. ТСК КГТУ технологии<sup>2</sup> было рассмотрено нами в качестве пластификатора для каркасной резиновой смеси на основе СКИ-3.

Выявлено, что замена ПН-6 на подсолнечное масло различной глубины модификации, в тех же концентрациях, не приводит к ухудшению пласто-эластических свойств резиновых смесей и физико-механических свойств вулканизатов.

Повышение когезионной прочности резиновой смеси с увеличением дозировки эпоксицированного масла позволяет оценить его действие как модификатора.

Установлено, что при использовании эпоксицированного подсолнечного масла повышается стойкость резиновых смесей к подвулканизации без существенного влияния на кинетику вулканизации.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Милославский, А.Г. Эпоксицирование растительных масел пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия и четвертичных аммониевых солей: дис. ... канд. тех. наук / А.Г. Милославский. – Казань., 2008. 139 с.;

2. Онищенко З.В. Структурно-химическая модификация резин с целью повышения их качества / З.В. Онищенко // Каучук и резина. – 1992. – №4. – С. 3-6.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК № П478.

## ВЛИЯНИЕ АЗОТНОПЛАМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ЦИНКСУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Минакова Т.С.,<sup>а</sup> Бахметьев В.В.,<sup>б</sup> Филимонов А.П.,<sup>а</sup> Огурцов К.А.,<sup>б</sup>  
Ерусин А.А.,<sup>б</sup> Сычев М.М.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина, 36  
e-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

<sup>б</sup>Санкт Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Цинксульфидные люминофоры независимо от способа возбуждения очень чувствительны к состоянию их поверхности. В связи с этим изучение поверхностных свойств люминофоров является важным при решении проблем, связанных с повышением эффективности люминесценции и поиска способов контроля качества при синтезе люминофоров.

В данной работе представлены данные исследования кислотно-основных свойств образцов промышленных электролюминофоров «Э-455-115(220)» (Zn:Cu,Cl) и «Э-515-115(220)» (Zn:Cu,Al), изготовленных в НПФ «Люминофор» (г.Ставрополь) и обработанных в СПбГТИ(ТУ) в плазме азота в течение различного времени (120, 240 и 420 с, в условиях 1.5 кВт,  $5 \cdot 10^{-2}$ ), а также электролюминофора «Э-455-115(220)», капсулированного различными пленками ( $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ), нанесенными в плазме.

Кислотно-основные свойства поверхности исходных и обработанных в плазме люминофоров изучали методами рН-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета. Экспериментальные данные были представлены в виде зависимости  $pH_{\text{усп}} = f(t)$ , имеющих вид разно выпуклых кривых относительно оси времени, часто имеющих минимум при 10-30 с., что указывало на разную силу люисовских и бренстедовских центров на поверхности изучаемых люминофоров. Показано, что увеличение времени обработки люминофоров в плазме азота и капсулирование оксидными пленками приводит к росту  $pH_{\text{инс}}$ , к нейтральному, а иногда и слабоосновному характеру поверхности обработанных люминофоров по сравнению с исходными, т.е. к уменьшению кислотных центров на поверхности. Об этом же говорят и результаты индикаторного метода.

Спектры люминесценции образцов в результате обработки в плазме смещаются в «зеленую» область, т.е. одновременно с образованием поверхностных дефектов (вакансий серы и цинка) происходит диффузия ионов меди вглубь, где они ассоциируются с ионами галогенов, образуют «зеленые» центры люминесценции.

Проведенные исследования указывают на возможность экспресс-контроля методом рН-метрии люминесцентных характеристик электролюминофоров.

## ПОВЕРХНОСТНЫЙ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ТЕРМОСИНТЕЗ (ПСТ) НАНЕСЁННЫХ Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА ДО ЭТИЛЕНА

**Мироненко О.О.<sup>1</sup>, Струихина Н.О.<sup>1</sup>, Котолевич Ю.С.<sup>1</sup>,  
Шарафутдинов М.Р.<sup>3</sup>, Смирнова Н.С.<sup>1</sup>, Кочубей Д. И.<sup>2</sup>, Гуляев Р. В.<sup>2</sup>,  
Боронин А.И.<sup>2</sup>, Стонкус О.А.<sup>2</sup>, Зайковский В.И.<sup>2</sup>, Цырульников П.Г.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ИППУ СО РАН 644040 г. Омск-40, ул. Нефтезаводская, 54  
shishkina\_oo@ihcp.oscsbras.ru

<sup>2</sup>ИК СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5

<sup>3</sup>ИХТТ СО РАН 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Метод ПСТ заключается в самораспространяющемся по носителю (стеклоткани) беспламенном горении нанесённых предшественников активного компонента (самих или с топливными добавками), что позволяет за минуты приготовить катализатор, при этом температуры синтеза можно варьировать в диапазоне 300 - 1000<sup>0</sup>С. С помощью ПСТ были приготовлены катализаторы 1%масс. Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrCT. В качестве предшественников использовали: раствор Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; топливные добавки - лимонная кислота (СА), глюкоза (GL); носитель – Zr-содержащая стеклоткань со вторичным носителем ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), содержание которого варьировали в интервале 5-20% масс.. Каталитические испытания образцов проводили в безградиентном проточном встряхиваемом реакторе в условиях: исходная смесь 4 об. % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 90 об. % H<sub>2</sub>, 2 об. % СО и 4 об. % He (баланс); растворитель: N-метилпирролидон; T<sub>реакции</sub> 90<sup>0</sup>С. Для ПСТ-образцов (1%Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrCT) наблюдаются высокие конверсии и селективности по C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, сопоставимые с данными для известного катализатора Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Природа топливной добавки влияет на характеристики катализаторов.

Синтезированные ПСТ-катализаторы были исследованы методами РФЭС, EXAFS, ПЭМ и РФА на синхротронном излучении (СИ)<sup>1</sup> с временным разрешением. Показано, что катализаторы содержат Pd<sup>0</sup> и PdO в различных соотношениях, в зависимости от условий получения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Котолевич Ю.С., Цырульников П.Г., Шарафутдинов М.Р., Мироненко О.О., Низовский А.И., Гончаров В.Б. Известия ВУЗов. Физика. 54, 1/2, 370 (2011).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 08-03-00335 а, № 10-03-90727–моб\_ст, № 10-03-90729 – моб\_ст.

## РАЗРАБОТКА ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ 3-ЕГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА

**Миронов А.Ф.**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова, 119571 Москва, проспект Вернадского, 86  
e-mail: mironov@mitht.ru*

Фотодинамическая терапия (ФДТ) рака является новым и неинвазивным методом удаления злокачественных новообразований. Используемые в настоящее время сенсibilизаторы (ФС) 1-ого и 2-ого поколения позволяют проводить лечение на глубину 5-6 мм и являются малоэффективными для сильно окрашенных опухолей типа меланомы.

Разрабатываемые в нашей лаборатории ФС нового третьего поколения в силу своих спектральных характеристик, которые соответствуют «окну прозрачности» ткани в диапазоне 750-850 нм позволяют расширить возможности метода, поскольку свет с подобной длиной волны лучше проходит через плотно окрашенные опухоли и проникает на глубину до 20 мм.

В качестве исходного сырья для разработки ФС мы использовали природный бактериохлорофилл *a* (Бхл *a*), который имеет хорошие спектральные характеристики ( $\lambda_{\text{макс}}$  760 нм), низкую темновую токсичность и заместители, позволяющие выполнять направленные химические модификации с целью дальнейшего улучшения спектральных и фотофизических характеристик, повышения стабильности, варьирования амфифильности и тропности ФС к злокачественным опухолям.

Для улучшения Бхл *a* используется биохимический способ выращивания биомассы *Rhodobacter capsulatos*, которая содержит лишь один тип бактериохлорофилла, что существенно облегчает выделение и очистку целевого продукта. Химические превращения выполнены по пиррольным циклам А и С. Разработаны способы получения более стабильных 13, 15 – циклоимидов бактериохлоринов с различными заместителями по атому азота. Помимо стабильности эти ФС имеют интенсивные полосы поглощения в интервале 790-830 нм, что облегчает подбор недорогих и доступных полупроводниковых лазеров. Получены соединения с улучшенным растворением в полярных растворителях. Изучена эффективность генерации синглетного кислорода и отобраны наиболее перспективные ФС для биологических испытаний. Выполненные исследования *in vitro* и *in vivo* позволили отобрать наиболее эффективные соединения, которые в настоящее время проходят предклинические испытания.

## СИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРИСАДОК К ТРАНСМИССИОННЫМ МАСЛАМ

**Мирошникова Д.А., Павлова В.А., Радченко К.Д., Попов Ю.В.,  
Ускач Я.Л., Леденёв С.М.**

*Волгоградский государственный технический университет  
400131, Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28,  
e-mail: tons@vstu.ru*

Высокие эксплуатационные свойства смазочных материалов в настоящее время могут быть обеспечены только за счет применения высокоэффективных многофункциональных присадок. Из большого многообразия данных присадок наиболее перспективными являются органические соединения с высоким содержанием химически связанной серы, обладающие повышенными противозадирными, противоизносными свойствами, высокой термической и окислительной стабильностью. Одним из наиболее распространенных способов получения данных соединений является процесс взаимодействия непредельных углеводородов с элементарной серой.

В настоящей работе приводятся результаты исследования реакций альфа-олефинов фракций  $C_{12}$ - $C_{14}$ ,  $C_{16}$ - $C_{18}$ ,  $C_{20}$ - $C_{26}$  производства «Нижнекамскнефтехим» с элементарной серой производства «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» как без катализатора, так и в присутствии различных катализаторов.

Взаимодействие фракций альфа-олефинов с серой изучали при температуре 130 – 150 °С, в течение 1-6 часов при различном соотношении реагентов в присутствии до 5 % (масс.) катализатора. Применение гомогенных катализаторов позволило понизить время достижения в продуктах реакции максимально возможной химически связанной серы более чем в два раза. Определено, что проведение процесса в присутствии бутилметакрилового эфира диалкилдитиофосфорной кислоты протекает с наибольшей скоростью и заканчивается в данных условиях через 2 – 2,5 часа<sup>1</sup>. Установлены оптимальные условия проведения процессов, обеспечивающие получение целевых высокосернистых присадок к трансмиссионным маслам.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Попов Ю.В., Леденёв С.М., Нагин А.В. *Патент 2334787 РФ*, 2008

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИФТОРАЛКИЛХЛОРСУЛЬФИТОВ С ФЕНОЛАМИ

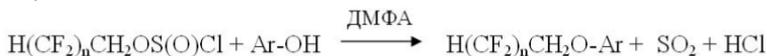
**Мирошниченко А.В., Рахимов А.И., Мохова Д.Д., Цыбизов Ф.В.**

*Волгоградский государственный технический университет,  
400131, Волгоград, пр. Ленина, 28  
e-mail: organic@vstu.ru*

Фторалкиловые эфиры фенолов в последнее время привлекают все больше внимания как синтоны для получения физиологически активных веществ, инсектицидов, компонентов удобрений.

Полифторалкиловые эфиры фенола ранее получены взаимодействием бромбензола с алкоголями полифторированных спиртов в присутствии меди в пиридине<sup>1</sup>, а также реакцией полифторалкилхлорсульфитов (ПФАХС) с комплексом фенол – триэтиламин<sup>2</sup>.

Нами исследован новый каталитический синтез фениловых эфиров реакцией фенолов с ПФАХС в присутствии *N,N*-диметилформаида (ДМФА)



Ar = Ph, *p*-NO<sub>2</sub>-Ph, *p*-Cl-Ph, *p*-CH<sub>3</sub>-Ph, *p*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-Ph, *p*-CH<sub>3</sub>C(O)O-Ph, *p*-*m*-OH-Ph, *n* = 4, 6

Реакцию проводили в присутствии растворителя (тетрахлорметан, хлороформ, гептан, эфир), реагенты смешивали при температуре  $-10 \div -5$  °С, причем ПФАХС дозировали в раствор фенола в смеси с катализатором – ДМФА, при их мольном соотношении равном (1- 1.1) : 1: 0.01 соответственно, реакцию вели при 30 °С в течение 6 ч, выделяющиеся диоксид серы и хлористый водород отдували осушенным воздухом. Для выделения продукта отгоняли растворитель и непрореагировавший фенол, продукт перегоняли в вакууме или перекристаллизовывали.

В реакции ПФАХС с фенолами, как и со спиртами<sup>3</sup>, имеет место нуклеофильное замещение хлорсульфитной группы на фенокси-группу с одновременным выделением хлористого водорода и диоксида серы. Особенностью реакции ПФАХС с фенолами является то, что фенолы, обладая боле сильными кислотными свойствами, чем одноатомные спирты, являются в тоже время и более слабыми нуклеофилами, а введение сильного электроноакцепторного заместителя – нитрогруппы еще больше снижает реакционную способность фенола (в отличие от реакции со спиртами).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Шелудько Е.В., Калибачук И.И. *ЖОрХ*, 1979, **8**, 1661.
2. Рахимов А.И., Налесная А.В., Вострикова О.В. *ЖОрХ*, 2003, **6**, 949.
3. Рахимов А.И., Налесная А.В., Фисечко Р.В. *ЖОХ*, 2008, **11**, 1842.

## ХИМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{III}B^V$

Миттова И.Я.

Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж,  
Университетская пл., д. 1.  
e-mail: imittova@mail.ru

Химическое стимулирование термоокисловывания процессов окисления  $A^{III}B^V$  заключается в изменении механизма по сравнению с собственным окислением введением в систему соединений-хемостимуляторов. Такие соединения и соответствующие интермедиаты, образующиеся в окислительной атмосфере, позволяют кинетически блокировать негативную стадию собственного процесса, связывающую парциальные реакции окисления компонентов сложного полупроводника.<sup>1</sup> Хемостимулятор создает в схеме процесса новые быстрые стадии, вовлекая в них окисляемые компоненты, и обеспечивает ускоренный по сравнению с собственным рост слоев и целевую модификацию их свойств. Экспериментально соответствующие соединения-хемостимуляторы (оксиды, хлориды, сульфиды, соли со сложными анионами) вводятся в газовую окисляющую среду или непосредственно на окисляемую поверхность.<sup>2</sup> Применение композиций из них позволяет выявить и использовать нелинейные эффекты их совместного воздействия.<sup>3</sup> Исследованиями кинетики процесса, динамики изменения состава и свойств полученных слоев, структуры их поверхности методами лазерной эллипсометрии, РФА, УМРЭС, РФЭС, ЛРСМА, ИКС, ОЭС, РФЛА, АСМ, СТМ, РЭМ и др. в каждом конкретном случае установлены особенности реализации транзитного и каталитического механизмов<sup>1,4,5</sup> в системах с гетерограницами, наноразмерными и наноструктурированными слоями.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Сошников В.В. Доклады Академии наук, 1997, Т.354, № 3, С. 343-345.
2. Миттова И.Я., Лаврушина С.С., Муратов А.А. Доклады Академии наук, 2003, Т.391, №6, С. 777-780.
3. Пенской П.К., Кострюков В.Ф., Пшестанчик В.Р., Миттова И.Я. Доклады Академии наук, 2007, Т. 414, № 6, С. 765-767.
4. Иевлев В.М., Миттова И.Я., Самсонов А.А., Томина Е.В., Кашкаров В.М. Доклады Академии наук, 2007, Т. 417, № 4, С. 497-501.
5. Самсонов А.А., Миттова И.Я., Валухов Д.П., Томина Е.В. Лукин А.Н. Неорганические материалы, 2011, Т. 47, № 2, с. 138-145.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, проекты №№ 02-03-32418, 06-03-96338\_p\_центр\_a, 09-03-97552-p\_центр\_a, 10-03-00949-a

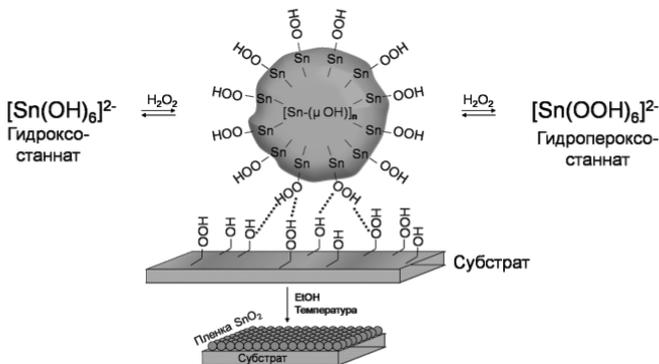
## ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК АТО НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛОВ ИЗ ПЕРОКСИД-СОДЕРЖАЩИХ ОСНОВНЫХ РАСТВОРОВ

**Михайлов А.А.,<sup>а</sup> Сладкевич С.,<sup>б</sup> Трипольская Т.А.,<sup>а</sup> Лев О.,<sup>б</sup>  
Новоторцев В.М.,<sup>а</sup> Приходченко П.В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Москва, Россия, leshkin21@gmail.com

<sup>б</sup>Иерусалимский университет, Иерусалим, Израиль

Предложен новый способ формирования прозрачного проводящего покрытия диоксида олова, допированного сурьмой, (antimony-doped tin oxide – АТО) на поверхности минералов, в том числе, чувствительных к кислотам. Формирование пленки осуществляется из раствора пероксиданната и пероксиантимоната, не содержащего органических лигандов, и происходит преимущественно на поверхности субстрата. Прозрачная проводящая пленка (15  $\Omega$ ·см) представляет собой наночастицы АТО диаметром 5 нм. Механизм формирования наночастиц и отсутствие агломерации в растворе объясняется кислотными и координационными свойствами пероксида водорода. Предполагается, что предпочтительное осаждение наночастиц АТО на поверхности субстрата обусловлено образованием водородных связей между частицами гидропероксиданната и активированной пероксидом водорода поверхностью минерала.



### ЛИТЕРАТУРА

1. Sladkevich S., Mikhaylov A.A., Prikhodchenko P.V., Tripol'skaya T.A., Lev O.. Antimony Tin Oxide (ATO) Nanoparticle Formation from  $\text{H}_2\text{O}_2$  Solutions: a New Generic Film Coating from Basic Solutions. *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 9110–9112.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 08-03-00537, 09-03-92476, 09-03-12151.

## ИММОБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ЭЛЕМЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ В БИОПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

**Михайлов О.В.,<sup>а</sup> Наумкина Н.И.,<sup>б</sup> Калентьев В.К.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Ул. К. Маркса, 68, 420015 Казань, Россия, e-mail: ovm@kstu.ru

<sup>б</sup>Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных ископаемых,  
Ул. Зинина, 4, 420097 Казань, Россия,  
e-mail: naumkina-n@rambler.ru

Одной из актуальных проблем современной нанотехнологии является получение элементных металлов с наноструктурным уровнем организации. Весьма перспективно использование для этой цели физико-химических процессов в желатин-иммобилизованных матричных имплантатах (GIM), представляющих собой совокупность своеобразных нанореакторов в биополимерном массиве.

В докладе рассмотрен процесс соосаждения элементного серебра с рядом других элементных металлов М (М= Fe, Co, Ni, Cu и др.), протекающий в Ag-GIM, на первой стадии которого их обрабатывают водно-щелочным раствором, содержащим окислитель –  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $KHal$  (Hal = Cl, Br, I), на второй – водно-щелочным раствором, содержащим восстановитель – тетрагидридоборат(III) натрия  $Na[BH_4]$  и растворимый в воде комплекс  $M(II)$  с  $N,N'$ -этилендиаминтетраацетат-анионом.<sup>1,2</sup> С использованием рентгено-дифракционного анализа показано, что образующееся при этом элементное Ag является двухфазным; первая из этих фаз (черного цвета) состоит из микрочастиц и имеет гранцентрированную кубическую решетку, тогда как вторая (красного цвета) – из наночастиц и обладает примитивной решеткой. Приведены зависимости  $D = f(D^{Ag})$  и  $D = f(C_{Ag}^V)$ , где  $D$  – оптическая плотность металлсодержащей GIM, отвечающая плотности исходной Ag-GIM ( $D^{Ag}$ ) и объемной концентрации элементного серебра ( $C_{Ag}^V$ ) для различных комплексов ионов  $M(II)$ . Отмечено, что соотношение между количествами «красного» и «черного» элементного серебра, а также количеством соосаждающегося при этом элементного металла М зависит от природы Hal, но не зависит от его количества в обрабатываемом растворе, тогда как для комплекса  $M(II)$  оно определяется как его природой, так и содержанием в этом растворе.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В.В., Кондратьев В.А. *Успехи научной фотографии*, 1978, **19**, 48.
2. Калентьев В.К., Михайлов О.В., Шарабанов А.А. *Известия вузов. Сер. Химия и хим. технология*, 2010, **52**, 20.

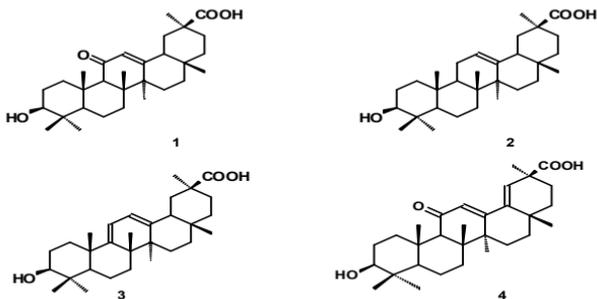
Настоящее исследование поддержано РФФИ (грант № 09-03-97001)

**ВЫДЕЛЕНИЕ И НОВЫЕ СКЕЛЕТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ТРИТЕРПЕНОИДОВ СОЛОДКИ УРАЛЬСКОЙ**

**Михайлова Л.Р., Худобко М.В., Балтина Л.А. (мл.),  
Будаев А.С., Балтина Л.А.,**

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской Академии Наук, 450054, Уфа, проспект Октября, 71; e-mail: baltina@anrb.ru*

Развитие химии тритерпеноидов в последнее двадцатилетие привело к открытию ряда уникальных биологически активных веществ, представляющих интерес для медицины в качестве лекарственных препаратов для лечения вирусных и раковых заболеваний. Таким образом, проведение исследований в области поиска новых растительных источников для выделения тритерпеноидов и их направленные синтетические трансформации с целью получения новых биологически активных веществ для медицины является актуальной задачей. Настоящая работа посвящена исследованию тритерпеноидного состава экстракта корней солодки (с.) уральской (*Glycyrrhiza uralensis* Fisher) сибирских популяций и разработке синтетических методов получения новых производных и модифицированных аналогов ГЛК, 11-дезоксо-ГЛК, 18,19-дегидро-ГЛК и олеан-9(11),12(13)-диен-30-овой кислоты (**1-4**).



Из корней с. уральской выделены пять тритерпеновых кислот, основной из которых является ГЛК (4.1%). Предложены методы синтеза новых производных тритерпеноидов, содержащих дополнительные оксо- и гидроксильные функциональные группы с использованием в качестве окислителей озона, мета-хлорпербензойной кислоты, диметилдиоксирана и кислорода воздуха. Проведены изменения в кольце А данной группы тритерпеноидов с превращением в А-нор-, 1,2-еновые, 2-гидрокси-, карбоксы-, -галоген- и 2-циан-3-оксо-производные.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 08-03-00366, 11-03-00462), НШ-3756.2010 и ГК 14.740.11.0367.

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА С КОЛОНЧАТОЙ СТРУКТУРОЙ****Михайловская З.А.,<sup>а</sup> Буянова Е.С.,<sup>а</sup> Петрова С.А.<sup>б</sup>**<sup>а</sup> *Уральский Государственный Университет им А.М. Горького, 620083,  
Екатеринбург, пр. Ленина, 51, e-mail: zozoikina@mail.ru.*<sup>б</sup> *Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук,  
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101*

В настоящее время активно изучаются сложные оксиды на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , которые проявляют такие практически значимые физико-химические свойства, как кислородно-ионная и сверхпроводимость, сегнетоэлектрические свойства. Одними из самых интересных представителей таких оксидов являются молибдаты висмута, содержащие колончатые фрагменты  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$ . Представители данного семейства являются среднетемпературными кислородно-ионными проводниками с низкой симметрией кристаллической решетки (моноклинная и орторомбическая симметрия).

Работа посвящена исследованию возможности получения и характеристике свойств замещенных молибдатов висмута с общими формулами  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34-8}$ , где  $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Zr}$  и  $\text{Bi}_{13-y}\text{Me}_y\text{Mo}_5\text{O}_{34-8}$ , где  $\text{Me} = \text{In}, \text{Co}$ . Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии и методом соосаждения. Фазовый состав контролировался посредством РФА. Установлено, что замещение с образованием однофазного продукта возможно при замещении  $\text{Co}$  и  $\text{Zr}$  ( $x=0.2$ ). Замещение с присутствием примесей в продукте происходит в случае замещения  $\text{V}, \text{Zr}, \text{Co}$ , отчасти  $\text{Nb}$ . Замещение  $\text{Ti}$  и  $\text{In}$  приводит к нерегулярным многофазным образцам.

Исследование порошка посредством лазерного рассеяния показало, что геометрические размеры частиц лежат в пределах 1-10 мкм. Химический состав образцов контролировался методами АЭС и ААС.

Электропроводящие свойства были изучены посредством импедансной спектроскопии. Максимум электропроводности  $-\lg(\sigma)$  среди изученных составов при 350°C и 700°C примерно 3.9 и 2.3  $\text{См}^* \text{см}^{-1}$  соответственно. Энергия активации – 0.55-0.6 эВ. Для всех изученных образцов построены эквивалентные схемы. Исследование плотности, пористости и спекания проводилось при помощи пикнометрического и гидростатического взвешивания, сканирующей электронной и оптической микроскопии. Дилатометрическими измерениями определены значения КТР образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы»

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ-ФТОРОПЛАСТ****Михалицын А.А., Хитрин С.В., Фукс С.Л.**

*Кафедра технологии защиты биосферы. Вятский государственный университет, 610000, Кировская область, г. Киров, ул. Московская, 36,  
e-mail: fox@vgu.ru*

Фторполимеры - высокотехнологичные продукты, обладающие рядом уникальных физических, химических и ценных прикладных свойств.

Хотя годовой выпуск фторполимеров не велик – отходы их производства образуются в большом количестве и переработка этих отходов является актуальной задачей.<sup>1</sup>

Перспективным является использование отходов производства политетрафторэтилена (ПТФЭ) и целевых продуктов синтеза - суспензий фторопластов для нанесения нового композиционного электрохимического покрытия (КЭП) на основе оксида алюминия и фторопласта. Как маточный раствор, отход производства ПТФЭ, так и суспензия Ф-4Д содержат в своем составе ПАВ, присутствие которых оказывает влияние на процесс формирования оксидной пленки с включением частиц ПТФЭ размером 60-400 нм.<sup>2</sup>

Полученные на аноде равномерные по толщине (10-20 и хорошо сцепленные с основой КЭП обладают высокими антикоррозионными, антифрикционными и антипригарными характеристиками.

Данное покрытие может наноситься, например, на детали аппаратов стыковой сварки полиэтиленовых труб для предотвращения адгезии их к полиэтилену при нагреве, рабочие поверхности утюгов и в других случаях.

Оптимальные условия для получения качественного и долговечно-го покрытия оксид алюминия - ПТФЭ: концентрация дисперсной фазы 10 г/л, плотность тока 2-3 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита 17-22 °С.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Логинов Б.А. Удивительный мир фторполимеров. - 2008.- 61с.
2. Мирошниченко Л.Г. Автофоретическое получение полимерных покрытий на металлах с целью защиты их от коррозии. Диссертация на соискание ученой степени кандидата техн. наук – Новочеркасск. – 2003. – 150 с.

Работа выполнена при поддержке госконтракта № 14.740.11.0420.

## ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ДИНАМИКА ТРИГЛИЦЕРИДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОЛЛОИДОВ, СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИКАТИОНИТАМИ

**Михаловский И.С.,<sup>а</sup> Тарасевич В.А.,<sup>б</sup> Самойлов М.В.,<sup>а</sup> Завора А.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Белорусский государственный экономический университет. 220070. Минск.  
Партизанский проспект, 26  
e-mail: jozef\_m@tut.by

<sup>б</sup>Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси.  
220141. Минск. улица Ф.Скорины, 36

Разработка новых методических подходов к синтезу дисперсных систем из биологических макромолекул необходима для создания современных технологий изготовления коллоидных функциональных материалов нового поколения. Авторы синтезировали дисперсные системы из триглицеридов олеиновой и лауриновой кислот, способные стать недорогой основой новых продуктов. Изучение структуры дисперсных частиц из триглицеридов олеиновой кислоты в водной среде методом атомно-силовой микроскопии показало, что липидная фаза представляет собой матрицу глобулярных наноструктур.<sup>1</sup>

Спектральный анализ показал (Рисунок), что введение катионного полиэлектролита полигексаметиленгуанидингидрохлорида (ПГМГ) в коллоид приводит к прекращению деструкции триглицеридных наноструктур, что может быть положено в основу новых технологий получения коллоидных форм биоцидных средств из полигуанидинов.

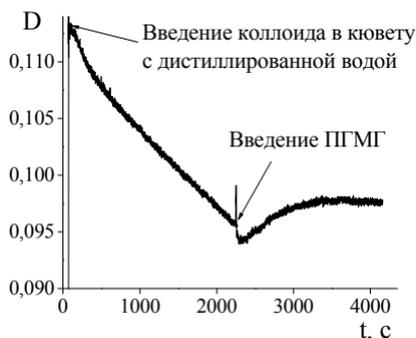


Рис. Зависимость оптической плотности  $D$  коллоида из триглицеридов олеиновой кислоты от времени  $t$  до и после введения водного раствора ПГМГ

### ЛИТЕРАТУРА

1. Михаловский И.С., Мельникова Г.Б., Тарасевич В.А., Самойлов М.В. Триглицеридные наноструктуры и их пространственно-временная динамика. *II-я Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина»*. 2010. Киев. 676.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

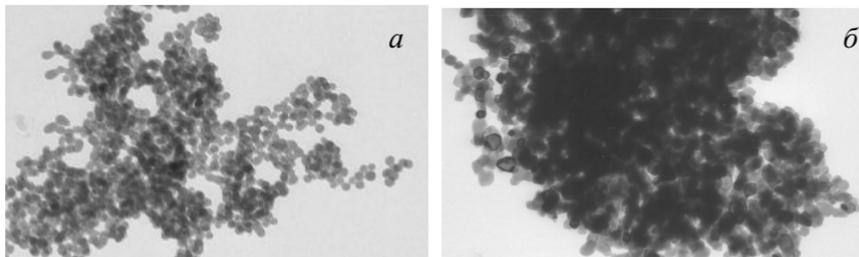
**Мишихина Е.А.<sup>1</sup>, Богуславский Л.И.<sup>1</sup>, Копылова Е.В.<sup>1</sup>, Попенко В.И.<sup>2</sup>,  
Буслаева Т.М.<sup>1</sup>, Фомичев В.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии имени  
М.В. Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского, 86,  
e-mail: len-krylova@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт молекулярной биологии им. В.А.Энгельгардта РАН,  
119991, Москва, улица Вавилова, 32

В настоящее время нанокристаллические оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) с размером частиц от 20 до 70 нм весьма востребованы на мировом рынке как материалы электронной техники, а также как основа для получения наноразмерных композиционных материалов различной морфологии и структуры, в частности, палладийсодержащих катализаторов.

В откладе представлены результаты первого этапа исследований, направленных на получение и стабилизацию наночастиц  $Y_2O_3$  и  $CeO_2$ . Синтез осуществляли взаимодействием водных растворов нитратов РЗЭ ( $C_{PZЭ} = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л) и мочевины (4 моль/л)<sup>1</sup> с последующим прокаливанием отфильтрованного осадка при температуре 950°C в течение 4.5 ч. В качестве примера ниже приведены микрофотографии образцов  $Y(OH)CO_3$  и  $Y_2O_3$ , соответственно, до и после прокаливания.



Фотография ТЕМ  $Y(OH)CO_3$  (а) и  $Y_2O_3$  (б), полученного прокаливанием  $Y(OH)CO_3$  в течение 4.5 ч при 950°C (средний диаметр частиц: а) 30 нм; б) 30 – 40 нм)

В качестве метода получения наночастиц в двухфазных системах в настоящей работе предлагается метод получения наночастиц в условиях далеких от равновесия на границе раздела фаз вода – органический растворитель. Установлено, что использование тетрагидрофурана в качестве растворителя солей РЗЭ позволяет почти в 2,5 раза уменьшить размер агрегатов по сравнению с полученными от смешения водных растворов при прочих равных условиях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sohn S., Kwon Y., Kim Y., Kim D. *Powder Technology*, 2004, **142**, 136.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

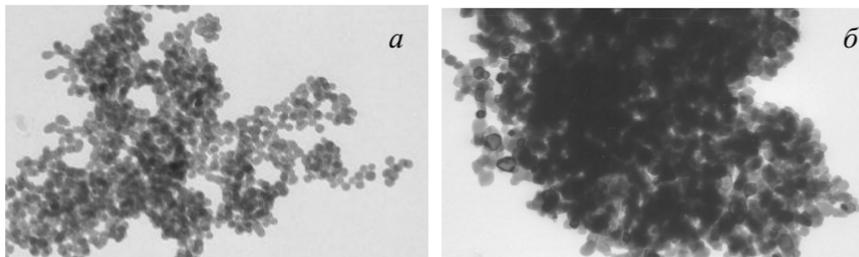
**Мишихина Е.А.<sup>1</sup>, Богуславский Л.И.<sup>1</sup>, Копылова Е.В.<sup>1</sup>, Попенко В.И.<sup>2</sup>,  
Буслаева Т.М.<sup>1</sup>, Фомичев В.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского, 86,  
e-mail: len-krylova@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт молекулярной биологии им. В.А.Энгельгардта РАН,  
119991, Москва, улица Вавилова, 32

В настоящее время нанокристаллические оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) с размером частиц от 20 до 70 нм весьма востребованы на мировом рынке как материалы электронной техники, а также как основа для получения наноразмерных композиционных материалов различной морфологии и структуры, в частности, палладийсодержащих катализаторов.

В откладе представлены результаты первого этапа исследований, направленных на получение и стабилизацию наночастиц  $Y_2O_3$  и  $CeO_2$ . Синтез осуществляли взаимодействием водных растворов нитратов РЗЭ ( $C_{PZЭ} = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л) и мочевины (4 моль/л)<sup>1</sup> с последующим прокаливанием отфильтрованного осадка при температуре 950°C в течение 4.5 ч. В качестве примера ниже приведены микрофотографии образцов  $Y(OH)CO_3$  и  $Y_2O_3$ , соответственно, до и после прокаливания.



Фотография ТЕМ  $Y(OH)CO_3$  (а) и  $Y_2O_3$  (б), полученного прокаливанием  $Y(OH)CO_3$  в течение 4.5 ч при 950°C (средний диаметр частиц: а) 30 нм; б) 30 – 40 нм)

В качестве метода получения наночастиц в двухфазных системах в настоящей работе предлагается метод получения наночастиц в условиях далеких от равновесия на границе раздела фаз вода – органический растворитель. Установлено, что использование тетрагидрофурана в качестве растворителя солей РЗЭ позволяет почти в 2,5 раза уменьшить размер агрегатов по сравнению с полученными от смешения водных растворов при прочих равных условиях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sohn S., Kwon Y., Kim Y., Kim D. *Powder Technology*, 2004, **142**, 136.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

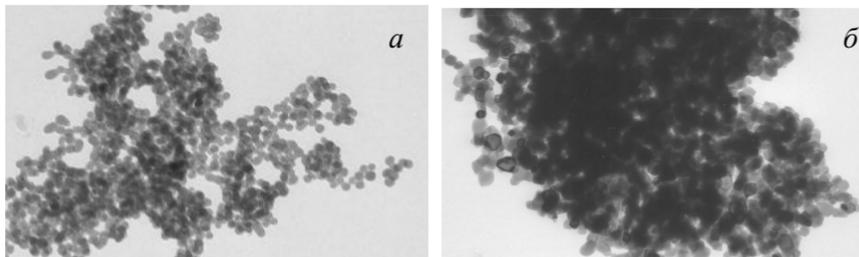
**Мишихина Е.А.<sup>1</sup>, Богуславский Л.И.<sup>1</sup>, Копылова Е.В.<sup>1</sup>, Попенко В.И.<sup>2</sup>,  
Буслаева Т.М.<sup>1</sup>, Фомичев В.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского, 86,  
e-mail: len-krylova@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт молекулярной биологии им. В.А.Энгельгардта РАН,  
119991, Москва, улица Вавилова, 32

В настоящее время нанокристаллические оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) с размером частиц от 20 до 70 нм весьма востребованы на мировом рынке как материалы электронной техники, а также как основа для получения наноразмерных композиционных материалов различной морфологии и структуры, в частности, палладийсодержащих катализаторов.

В откладе представлены результаты первого этапа исследований, направленных на получение и стабилизацию наночастиц  $Y_2O_3$  и  $CeO_2$ . Синтез осуществляли взаимодействием водных растворов нитратов РЗЭ ( $C_{PZЭ} = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л) и мочевины (4 моль/л)<sup>1</sup> с последующим прокаливанием отфильтрованного осадка при температуре 950°C в течение 4.5 ч. В качестве примера ниже приведены микрофотографии образцов  $Y(OH)CO_3$  и  $Y_2O_3$ , соответственно, до и после прокаливания.



Фотография ТЕМ  $Y(OH)CO_3$  (а) и  $Y_2O_3$  (б), полученного прокаливанием  $Y(OH)CO_3$  в течение 4.5 ч при 950°C (средний диаметр частиц: а) 30 нм; б) 30 – 40 нм)

В качестве метода получения наночастиц в двухфазных системах в настоящей работе предлагается метод получения наночастиц в условиях далеких от равновесия на границе раздела фаз вода – органический растворитель. Установлено, что использование тетрагидрофурана в качестве растворителя солей РЗЭ позволяет почти в 2,5 раза уменьшить размер агрегатов по сравнению с полученными от смешения водных растворов при прочих равных условиях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sohn S., Kwon Y., Kim Y., Kim D. *Powder Technology*, 2004, **142**, 136.

**ЛАЗЕР НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ****Могнонов Д.М.,<sup>а</sup> Петров А.К.,<sup>б</sup> Бурдуковский В.Ф.,<sup>а</sup> Козлов А.С.,<sup>б</sup>  
Холхоев Б.Ч.,<sup>а</sup> Вагин М.С.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> Байкальский институт природопользования СО РАН,  
670047, Улан-Удэ, Сахьяновой, 8,  
e-mail: dmog@binm.bscnet.ru

<sup>б</sup> Институт химической кинетики и горения СО РАН,  
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3

Большинство современных методов определения молекулярной массы полимеров базируются на изучении тех или иных свойств их растворов<sup>1</sup>. Необходимым условием применения этих методов является образование достаточно разбавленного раствора. Однако, далеко не всегда можно подобрать удобный с экспериментальной точки зрения растворитель. Кроме того, большинство полигетероариленов ограничено растворимы в доступных органических растворителях.

В этой связи, определение молекулярных масс полимеров непосредственно в их реальном состоянии (без растворения) чрезвычайно актуально.

В настоящем сообщении представлены результаты работы по определению молекулярных масс полигетероариленов, таких как полиамидины<sup>2</sup> с использованием лазера на свободных электронах.

Молекулярная масса этих полимеров, определенная по предлагаемому способу составляет 10000. Согласно данным гель-проникающей хроматографии  $M_w = 9860$ .

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. –М.: АН СССР, 1963. –335с.

2. Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Могнонов Д.М. *Изв. АН. Серия Хим.*, 2010, **11**, 2104.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
ЛАНТАНИДОМЕЗОГЕНОВ**

**Молостова Е.Ю.<sup>а</sup>, Крупина А.С.<sup>а</sup>, Лапаев Д.В.<sup>б</sup>,  
Князев А.А.<sup>а</sup>, Галяметдинов Ю.Г.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup> Казанский государственный технологический университет,  
420015, Казань, К.Маркса, 68,  
molostova86@gmail.com

<sup>б</sup> Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН,  
420029, Казань, Сибирский тракт, 10/7

Одним из многообещающих материалов для органических светоизлучающих диодов являются комплексы лантаноидов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) с органическими лигандами ( $\beta$ -дикетоны, основания Льюиса)<sup>1,2</sup>. Основным преимуществом применения комплексов лантаноидов в качестве компонентов оптоэлектронных устройств является то, что путем комбинирования ионов можно добиться любого цвета излучения с достаточно узким диапазоном, в том числе белого.

В настоящей работе на основе синтезированных жк аддуктов Ln(III) методом напыления при вращении были получены пленки композитов с проводящими полимерами (PVC и PFO) с различным содержанием комплекса в полимере. С помощью методов атомно-силовой микроскопии установлена зависимость распределения кластеров молекул лантанидомезогена в полимере от процентного содержания компонентов. Показано, что за счет особенностей строения молекул жидкокристаллических комплексов европия (III) удастся получить композиты с практически полным переносом энергии с полимера на комплекс. Впервые удалось получить ориентационно-упорядоченную пленку композита на основе жидкокристаллического сопряженного полимера PFO (поли(9,9-диоктил-флуорен)) и жк аддукта Eu(III) в соотношении 1:1, обладающую нематической мезофазой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bettencourt-Dias. *Dalton Trans.*, **2007**, 2229–2241
2. S. V. Eliseeva and J-C. G. Bunzli *Chem.Soc.Rev.*, **2010**, 39, 189–227

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-00597-а

## ПОЛУЧЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ СВЯЗУЮЩИХ

**Молчанов Е.С.**<sup>1,3</sup>, **Кыдралиева К.А.**<sup>1</sup>, **Юдин В.Е.**<sup>2</sup>, **Булгаков Г.Н.**<sup>3</sup>

*Московский авиационный институт (государственный технический университет), 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4; molchan.n.f@mail.ru  
Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург, Большой проспект, 31  
ФГУП «ЦИТО» Минздравсоцразвития РФ*

В производстве ортезов в настоящее время используются препреги с упрочняющими материалами на основе углеродных волокон, превосходящих по удельным массовым характеристикам, сочетанию высокой жесткости, прочности с малой плотностью изделия из традиционных волокон - стеклянных, натуральных и синтетических (арамидных, лавсановых, нейлоновых и т.п.). Прочность сцепления полимерных связующих с углеродными волокнами зависит от природы и состава полимера, его адгезионной способности к волокнам, способа нанесения, обработки поверхности волокон и других факторов.

В настоящем исследовании в качестве связующих использовали порошкообразные термопластичные и терморезактивные материалы – полифениленсульфид и эпоксидную смолу, наносимые на армирующий наполнитель электростатическим напылением с последующим оплавлением. Упрочняющие (армирующие) материалы в составе препрегов имели различную структуру: однонаправленную форму – мононити, расположенные в определенном направлении и тканую форму саржевого плетения.

Показано, что изменение природы и состава связующего по разному влияет на механические свойства углепластиков по следующим показателям: модуль упругости, предел прочности, плотность, модуль потерь и модуль накопления при нагревании.

Комбинирование той или другой форм структуры упрочняющих материалов с различными толщинами нитей направлено на получение оптимальных механических характеристик в различных элементах и участках каркасов ортеза, что в свою очередь обеспечивает стабильное удержание сегментов конечности в заданном положении за счет заложенной упругости всей системы и жесткого крепления шарниров в ортезе.

## БЕСХЛОРНАЯ АЛКОКСИСИЛАНОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОСИЛАНА

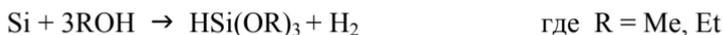
**Монин Е.А., Быкова И.А., Русаков С.Л., Мартынов П.О.,  
Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И., Стороженко П.А.**

*Государственный Научный Центр Российской Федерации «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНЦ ГНИИХТЭОС) 105118, Москва, ш.Энтузиастов, 38  
\*e-mail: 11lab@mail.ru*

Моносилан – ключевое сырье для электроники и солнечной энергетики. Существующие технологии получения моносилаана используют токсичные хлорсодержащие соединения и не удовлетворяют современным экологическим требованиям.<sup>1</sup>

Нами разработана альтернативная экологически безопасная технология получения моносилаана на основе гидридалкоксисиланов.

Первая стадия процесса включает получение триалкоксисиланов из металлургического кремния и спирта в присутствии медьсодержащих катализаторов при температуре 180 – 260°C:



В качестве катализаторов нами были использованы порошки нано - дисперсной меди, полученной методом плазменной переконденсации во встречных потоках.<sup>2</sup>

Вторая стадия включает диспропорционирование триалкоксисиланов в присутствии гомогенных или гетерогенных катализаторов:<sup>3</sup>



Исследовано влияние растворителя, температуры, концентрации и природы катализатора на скорость, селективность и глубину протекания этих реакций.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О. и др. Технология полупроводникового кремния.- М.: Металлургия, 1992. – 408с.
2. Monin E.A., Bykova I.A., Rusakov S.L., Martynov P.O., Guseinov Sh.L. , Malashin S.I., Storozhenko P.A. *XI Andrianov Conference "Organosilicon Compounds. Synthesis, properties, applications"*, 2010, Moscow, 105
3. Белов Е.П., Горшков А.С., Ефимов Н.К., Лебедев Е.Н., Монин Е.А., Стороженко П.А., Темош И.И. *Патент 2279403 РФ*, 2006.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОАЛМАЗОВ

**Мордвинова Л.Е.,<sup>а</sup> Чиганова Г.А.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup> *Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, проспект Свободный, 79, e-mail: mellofy86@yandex.ru*

<sup>б</sup> *Красноярский научный центр Сибирского Отделения РАН, 660036, Красноярск, Академгородок*

Наноалмазы детонационного синтеза применяют в качестве адсорбента различных веществ и катализатора ряда реакций. Для улучшения адсорбционных и каталитических свойств нередко используют модифицирование поверхности наноалмазов.

В данной работе исследована адсорбция ионов никеля на поверхности наноалмазов и каталитическая активность модифицированных соединениями никеля наноалмазов в реакции разложения пероксида водорода.

Установлено, что максимальная величина адсорбции ионов никеля (определенная в условиях эксперимента) близка к содержанию наиболее сильноокислотных карбоксильных групп на поверхности наноалмазов. Полученное значение превышает приведенные в литературе данные для адсорбции катионов никеля на окисленных углях, близких по поверхностному составу к исследуемым наноалмазам. Как и окисленные угли, данные образцы наноалмазов каталитически неактивны в реакции разложения пероксида водорода.

Для получения каталитически активной формы наноалмазов нами проведено модифицирование их поверхности соединениями никеля. Результаты экспериментов свидетельствуют об активации катализирующих ионов никеля при связывании их в поверхностные комплексы с функциональными группами наноалмазов.

## СЛОЖНООКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ BIMEVOX ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

**Морозова М.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С., Жуковский В.М., Петрова С.А.**

*Уральский Государственный Университет им А.М. Горького,  
620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, e-mail: morpheu\_usu@mail.ru*

Интерес к ванадату висмута состава  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и твердым растворам на его основе (BIMEVOX), обусловлен высокой проводимостью этих материалов при умеренных температурах, а также практически полным отсутствием электронной и доминированием кислородно-ионной составляющей проводимости. Это открывает перспективы их использования в качестве компонентов различных электрохимических устройств.

В работе систематически исследованы процессы фазообразования при синтезе  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , твердых растворов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Zr}, \text{Ta}$ ) и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$  ( $\text{MeM} = \text{CuTi}, \text{FeCr}, \text{FeNb}$ ), функциональные характеристики порошков и мембран на их основе. Область гомогенности твердых растворов BIMEVOX, как правило, ограничена концентрацией допанта  $x=0.6-0.7$ . Наибольшие значения общей электропроводности характерны для Fe, Nb, CuTi- замещенных твердых растворов ( $-\lg \sigma \approx 10^{-1} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при  $800^\circ\text{C}$ ). При этом характер проводимости является преимущественно кислородно-ионным, о чем свидетельствуют прямолинейные зависимости  $-\lg \sigma = f(P_{\text{O}_2})$ . Однако, образцы с двойным замещением проявляют неустойчивость при длительных отжигах. Их синтез сопряжен с появлением неконтролируемых микропримесей, обогащенных титаном. Структурная устойчивость для BIFEVOX и BINBVOX наблюдается в широком диапазоне парциальных давлений кислорода (до  $\lg P_{\text{O}_2} = -18.0(\text{атм})$ ). Метод синтеза также оказывает влияние на характеристики порошков и мембран – применение методик получения с использованием жидких прекурсоров позволяет понизить температуру синтеза на  $100-200^\circ\text{C}$  и получать порошки с меньшим размером зерен. Достаточно равномерное распределение зерен по размеру (0.8-5 мкм), дает возможность получать плотную керамику с крупным размером кристаллитов. Electrodes, предлагаемые для работы с BIMEVOX, могут быть изготовлены из Pt или  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы».

## ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА

**Мостовая У.Л., Шабальникова А.Д., Яровая О.В., Киенская К.И., Назаров В.В.**

*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9, ylyana.m@gmail.com*

Кислородсодержащие соединения кобальта и композиции на их основе широко используются в качестве катализаторов различных реакций окисления. Данная работа посвящена синтезу агрегативно-устойчивых зольей кислородсодержащих соединений кобальта, которые могут рассматриваться как прекурсоры нанесенных катализаторов.

Золи кислородсодержащих соединений кобальта синтезировали по трем методикам. Согласно первой из них, сначала проводили гидролиз нитрата кобальта в присутствии раствора аммиака при мольном соотношении  $[\text{OH}^-] : [\text{Me}^{\text{nt}}] = 1$ . После этого системы выдерживались в течение нескольких дней, при этом периодически проводилась ультразвуковая обработка полученных дисперсий. Результатом синтеза являлся светло-коричневый золь с величиной рН 7,0-7,3 и концентрацией 0,2% масс. в пересчете на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Согласно второй методике, после проведения гидролиза при мольном соотношении  $[\text{OH}^-] : [\text{Me}^{\text{nt}}] = 3$ , к полученной суспензии добавляли раствор перекиси водорода. Это обеспечивало быстрый переход соединений  $\text{Co}(\text{II})$  в соединения  $\text{Co}(\text{III})$ . Обработка полученной суспензии ультразвуком приводила к образованию темно-коричневого золя с величиной рН 7,0-7,5 и концентрацией 0,2% масс. в пересчете на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Было установлено, что синтезированные золи сохраняют свою агрегативную устойчивость в течение непродолжительного времени. Вероятно, это связано с высоким содержанием электролита в дисперсионной среде. Для повышения агрегативной устойчивости была разработана методика синтеза на основе метода пептизации, включающая в себя стадию промывки осадка. Пептизацию осадка проводили в присутствии перекиси водорода. Результатом синтеза являлся темно-коричневый золь с величиной рН 7,8-8,0 и концентрацией 0,4% масс. в пересчете на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Фазовый состав частиц представлен  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoOOH}$ . Средний гидродинамический радиус частиц составляет 80-90 нм. Область агрегативной устойчивости золя находится в интервале значений рН 7,0-8,5.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.2.2 Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук (Государственный контракт №П273).

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА СТАТ-СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ

**Мубаракшин Р.Р., Смирнова О.В., Кушнyreва Т.В., Барнягина О.В.,  
Казаков Ю.М., Галибеев С.С.**

ООО «НИОСТ», 634067, Томск, Кузовлевский тракт, д.2, стр.270,  
e-mail: mrr@niost.ru

Титан-магниеый катализатор (ТМК) для стереоспецифической полимеризации пропилена представляет собой хлорид титана, нанесенный на высокодисперсный хлорид магния. В качестве стереорегулирующих добавок он содержит электродонорные органические соединения – внешний ( $D_1$ ) и внутренний ( $D_2$ ) доноры. Известно, что в каталитических системах (КС) 4-го поколения на основе ТМК в качестве  $D_2$  обычно используют фталаты, а в качестве  $D_1$  – алкилалкоксисиланы.<sup>1</sup>

В рамках работ по получению статистических сополимеров пропилен с этиленом (СЭП) в растворителе (нефрас) было исследовано влияние условий сополимеризации пропилен с этиленом на структурные и физико-механические характеристики СЭП. В качестве ТМК использовался катализатор фирмы BASF серии «LYNX», при этом мольное соотношение компонентов КС составляло  $Al/Ti=250$ ,  $Si/Ti=15$ . Температура сополимеризации варьировалась в интервале 50-70 °С, концентрация этилена в исходной смеси мономеров изменялась от 2,0 до 3,5 %масс., давление в реакторе поддерживалось 0,5 МПа, время синтеза составляло – 2 ч. Внешним донором являлся циклогексилметилдиметоксисилан (С-донор).

Увеличение содержания этилена в исходной смеси мономеров приводило к повышению выхода СЭП на 20-26%, доли растворимой в нефрасе фракции (РФ) на 6-9 %масс. Выявлено, что с ростом содержания этиленовых звеньев в СЭП с 1,5 до 3,0 %масс. степень кристалличности ( $\alpha$ ) и температура плавления уменьшались с 43,4% до 37,3% и с 147,2 до 143,6 °С, соответственно. При этом ударная вязкость по Изоду ( $a_k$ ) увеличивалась с 32 до 49 Дж/м, а модуль упругости при изгибе ( $E_{изг}$ ) снижался с 1000 до 830 МПа.

Повышение температуры сополимеризации приводило к увеличению выхода СЭП в 1,5-1,8 раза, доли РФ на 7-12%. При этом  $\alpha$  падала, что в свою очередь приводило к уменьшению  $E_{изг}$  на 3-7% и увеличению  $a_k$  на 10-20%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Букатов Г.Д., Захаров В.А., Барабанов А.А. Кинетика и катализ, 2005, 2, 180.

## СОЗДАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ ТРАНСПОРТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**Мударисова Р.Х., Бадыкова Л.А.**

*Учреждение Российской Академии Наук Институт органической химии УНЦ  
РАН, 450054 Уфа, Проспект Октября, 71. Факс (3472) 356 066  
E-mail: badykova@mail.ru*

Создание и изучение систем направленного транспорта и контролируемого выделения лекарственных веществ из медицинских пленок является актуальным направлением современной фармакохимии. В данной работе физико-химическими методами исследовано структурообразование полиэлектролитного комплекса хитозан (ХТЗ)+карбокси-арабиногалактан (карбокси-АГ) с целью создания на этой основе медицинских пленок с цефазолином как пролонгированных лекарственных форм.

Установлена взаимосвязь между транспортными свойствами данных пленок и их надмолекулярной структурой. Размеры надмолекулярных частиц находятся в прямой зависимости от соотношения компонентов в комплексе.

Кроме того, показано, что скорость и степень выхода лекарственного препарата из пленок можно регулировать, учитывая условия получения пленок или стабилизируя их в присутствии поверхностно-активных веществ, либо выдержкой пленок при повышенных температурах.

Также были проведены исследования по изучению сорбционной способности пленок по отношению к воде. Исследование влияния различных концентраций карбокси-АГ в ПЭК на степень набухания показало, что степень набухания пленок существенно зависит от содержания карбокси-АГ в композиции.

Введение карбокси-АГ в хитозановую матрицу позволяет, во-первых, увеличить время пролонгирования антибиотика в 5-7 раз, во-вторых, использовать данные композиции без дополнительного модифицирования.

Таким образом, показана возможность регулирования транспортных свойств полиэлектролитных пленок посредством изменения соотношения компонентов системы.

## АНИЗОТРОПНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

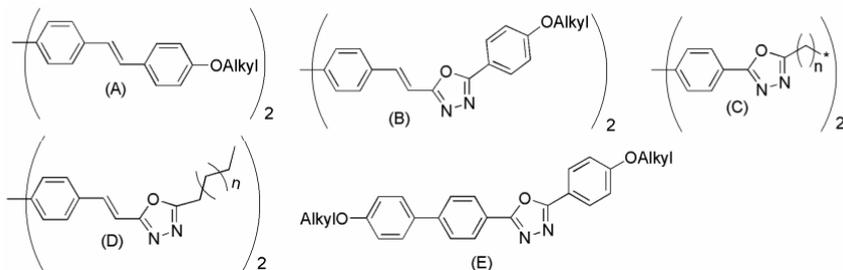
**Муравский А.А., Василевский Д.А., Галиновский Н.А., Ольховик В.К.**

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, 220141, г. Минск,  
ул. Ф. Скорины, 36, e-mail: alexander.muravsky@ichnm.basnet.by*

Пленочные ориентированные структуры (ПОС), сочетающие анизотропные люминесцентные и спектрально-поляризационные свойства, представляют большой интерес при создании современных устройств отображения информации<sup>1,2</sup>.

Наиболее перспективными для создания ПОС представляются линейные люминесцентные красители, имеющие в структуре молекулы жесткий стержнеобразный хромофорный фрагмент.

Для получения ПОС на основе органических люминофоров и изучения их свойств был синтезирован ряд полисопряженных паразамещенных производных бифенила, представленных на схеме структурными формулами А-Е.



На примере 2-(4'-амилоксибифенил-4-ил)-5-(4-октилоксибифенил)-1,3,4-оксадиазола (Е) показано, что подобные структуры эффективно ориентируются ЖК матрицей, и обладают свойством поглощать и испускать поляризованный свет, с направлением поляризации вдоль полисопряженной системы люминофора. Для пика поглощения 355 нм величина параметра порядка  $\sim 0.6$ , что сравнимо с параметром порядка ЖК матрицы. В спектральной области 400-430 нм анизотропия люминесценции достигает отношения 3:1.

Центрифугированием раствора на поверхность стеклянных подложек с нанесенным слоем ориентанта, получены ориентированные слои люминофора, обладающие свойствами поляризованной люминесценции и испускающие линейно поляризованный свет в диапазоне 400-430 нм.

1. Y.-Y. Noh, D.-Y. Kim, et al. Thin Solid Films 2008, **516**, 7505.

2. M. Pedziwiatr, N.M. Kosareff, et al. J. of Alloys and Compounds 2008, **451**, 251.

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Ti, Mg, Zn –СОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ**

**Мурашкевич А.Н.,<sup>а</sup> Алисиенок О.А.,<sup>а</sup>  
Жарский И.М.,<sup>а</sup> Федорова О.В.,<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> *Белорусский государственный технологический университет,  
220050, Минск, ул. Свердлова, 13-а, [man@bstu.unibel.by](mailto:man@bstu.unibel.by)*

<sup>б</sup> *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УО РАН,  
620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 22*

В настоящей работе индивидуальные оксиды Ti, Si, Mg, Zn и композиты на их основе в виде осажденных порошков, гибридных ксерогелей, мезоструктурированных и имеющих морфологию «ядро-оболочка» материалов получали методами соосаждения из растворов, золь-гель синтезом с использованием темплатов, гидротермальной обработки, ультразвука, СВЧ-сушки.<sup>1-3</sup>

Свойства полученных материалов охарактеризованы с использованием ДТА, ИК- спектроскопии, электронной микроскопии, рентгена, адсорбционной гравиметрии, макроэлектрофореза, индикаторным методом по адсорбции красителей в интервале  $pK=1,3-9,6$ .<sup>4</sup>

Размеры кристаллитов полученных индивидуальных оксидов Ti, Mg, Zn находятся в интервале 5–25 нм, а кремнийсодержащие композиционные материалы на их основе после сушки при 120°C преимущественно аморфны. Присутствие оксида кремния в композитах замедляет процессы кристаллизации оксидов Ti, Mg, Zn, способствует сохранению развитой удельной поверхности материалов после прокалики при 500–600°C, что не всегда характерно для индивидуальных оксидов.

Показана возможность использования полученных материалов в качестве наполнителей электрореологических суспензий, катализаторов синтеза некоторых кардиотропных препаратов, фотокатализаторов процесса разложения органических красителей.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А.С., Алисиенок О.А., Жарский И. М. *Неорганич. материалы*, 2009, **45**, 1.
2. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С. *Весці НАН Беларусі, сер. хім. навук*, 2007, **2**, 5.
3. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Лавицкая А. С., Жарский И. М. *Весці НАН Беларусі. сер. хім. навук*, 2009, **2**, 16.
4. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С., Баранникова Т. И., Жарский И. М. *ЖПС*, 2008, **75**, 724.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект X10P – 027.

**ОКСИЛЕНИЕ  $C_3H_8$  И  $C_3H_6$  ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА  
БИОМИМЕТИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ –  
 $PerFTPhPFe(III)OH/Al_2O_3$**

**Мустафаева Ч.А., Ахмедов Ф.И., Бабаева Г.С.,  
Салманов Дж.С., Нагиев Т.М.**

*Национальная академия наук Азербайджана, Институт химических проблем  
имени акад.М.Ф.Нагиева*

*E-mail: [tnagiev@azeurotel.com](mailto:tnagiev@azeurotel.com); [tnagiev@azeriland.com](mailto:tnagiev@azeriland.com)*

Реализация монооксигеназных реакций в присутствии железопорфириновых комплексов в качестве биомиметических катализаторов с помощью пероксида водорода привела к возможности создания более энергетически выгодных, высокоселективных и экологически чистых процессов.

Синтезированные нами гетерогеннокаталитические биомимитаторы были испытаны в реакции газофазного эпоксилирования пропилена и гидроксигирования пропана в изопропиловый спирт [1,2,3]. Экспериментальные исследования газофазной монооксигеназной реакции с участием пероксида водорода проводились в проточном кварцевом реакторе с объёмом реакционной зоны  $3\text{см}^3$  ( $d=1,8\text{см}$ ), конструкция которого обеспечивала ввод  $H_2O_2$  в неразложившемся виде.

Для анализа продуктов реакции использовали газожидкостную хроматографию с насодочной колонкой (длина 100 см,  $d = 0,3$  см), в качестве адсорбента использовали “Порapak Q” со следующими параметрами: температура колонки  $120^\circ\text{C}$ , давление газа-носителя (гелия)  $0,4\text{ кгс/см}^2$ .

Исследование эпоксилирующей и гидроксигирующей активности биомимика  $PerFTPhPFe(III)OH/Al_2O_3$  в проточном реакторе при  $180\text{--}320^\circ\text{C}$  показало, что в достаточно мягких условиях по простой технологии можно достичь весьма существенных результатов. При эпоксилировании пропилена выход окиси пропилена составлял  $31,2\%$ , при конверсии  $43\%$  и  $220^\circ\text{C}$  и концентрации  $H_2O_2$   $20\%$ , в случае гидроксигирования пропана выход  $C_3H_7OH$  составлял  $38,3\text{ мол}\%$  при температуре  $240^\circ\text{C}$  и концентрации  $H_2O_2$   $20\%$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nagiev T.M. Coherent Synchronized Oxidation Reactions by Hydrogen Peroxide. Elsevier. Amsterdam. 2007. 325 p.

2. Т.М.Нагиев, Л.М.Гасанова, С.З.Зульфугарова, Ч.А.Мустафаева “Журн.физ.химии”. 1996.Т.70 N.11 С.2068-2069.

3. А.А.Аббасов, С.З.Зульфугарова, Л.М.Гасанова, Т.М.Нагиев. “Журн.физ.химии”. 2002.Т.76 N.10 С.1758-1764.

## НОВЫЕ БИСПИРОПИРАНЫ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

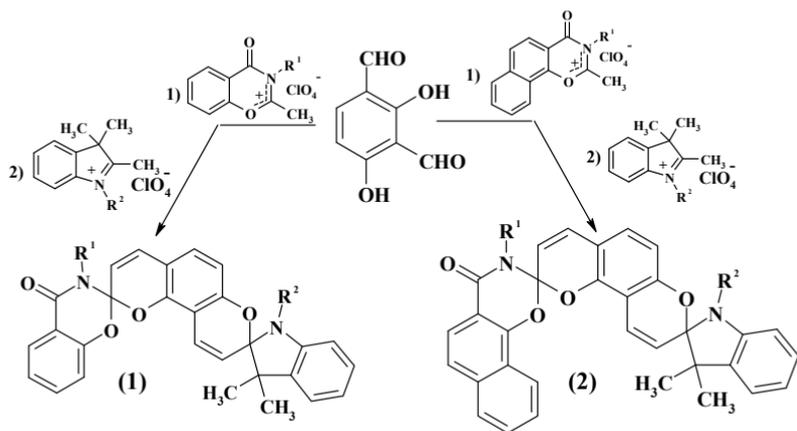
**Муханов Е.Л.,<sup>а</sup> Безуглый С.О.,<sup>б</sup> Вибе В.В.,<sup>а</sup> Ожогин И.В.,<sup>а</sup>  
Рящин О.Н.,<sup>а</sup> Дмитриева О.И.,<sup>а</sup> Алексеенко Ю.С.,<sup>б</sup> Лукьянов Б.С.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2;  
e-mail lab811@ipoc.rsu.ru

<sup>б</sup> Южный научный центр Российской академии наук, 344006, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

Биспиропираны - соединения с двумя фотоактивными спиропирановыми фрагментами в молекуле потенциально способны к управляемой селективной внутримолекулярной фотоизомеризации и в связи с этим являются потенциальными компонентами мультипозиционных молекулярных переключателей.

Для изучения корреляции структуры и фотохромных свойств биспиросистем нами на основе 2,4-дигидрокси-*изо*-фталового альдегида были получены и исследованы серии несимметричных соединений (1) и (2) с различными заместителями в гетареновых фрагментах.



Совместное использование данных фотохимических исследований и квантовохимических расчетов позволило изучить влияние окружения спироциклических центров на фотодинамические и спектральные параметры.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (ГК № П1473) и при поддержке Гранта Президента НШ-3233.2010.3

## ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Мягков В.Г.

*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия  
e-mail: miagkov@iph.krasn.ru*

Центральной целью химии материалов является понимание на наноразмерном уровне детальных механизмов, лежащих в основе протекания реакций. Хотя фундаментальные взаимодействия достаточно хорошо известны, нет первопринципных предположений, предсказывающих формирование новых соединений. Поэтому на сегодняшний день синтез новых материалов остаётся скорее искусством, чем наукой [1].

Как известно, потенциалы межатомного взаимодействия, описывающие химическую связь в металлах и сплавах, являются короткодействующими, и быстро убывают на расстояниях, превышающих параметр решётки. Поэтому чтобы атомы вступили в реакцию необходимо, чтобы они сблизались на длину сравнимую с длиной химической связи. Атомная миграция в зону реакции осуществляется за счёт случайного диффузионного блуждания. Однако, такой сценарий игнорирует низкую диффузионную подвижность реагентов в твёрдой фазе и большие энергии, которые требуются для разрыва исходных химических связей. Поэтому реагирующие слои, разнесённые на расстояние превышающее параметр решетки, не должны реагировать между собой. Однако, экспериментальные результаты ясно показывают, что помещение химически инертных слоёв до 2.5 микрон между реагирующими плёнками, не приводит к подавлению твёрдофазной реакции.

Важным следствием является, что химическое взаимодействие реагирующих атомов в  $> 10000$  (!) раз превышает длину обычной химической связи. Это допускает новый взгляд на природу химического взаимодействия между реагирующими атомами, предполагающий дальнее действие химического взаимодействия. То есть реагирующие атомы выше температуры инициирования переходят в возбуждённое состояние. Эти возбуждения переводят атомы в реакционное состояние, при котором возникают сильные дальнедействующие силы химического взаимодействия. Под действием этих сил миграция реагирующих атомов через инертный буферный слой идёт не случайным диффузионным блужданием, а имеет направленный и кооперативный характер. Это обеспечивает в твёрдой фазе быстрый атомный перенос в зону реакции через буферный слой или образующийся слой продукта реакции.

[1]. ( F.J. DiSalvo, Science 247, 649 (1990)).

## СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МЕМБРАН

**Мякишева М.С.<sup>1,2</sup>, Ведагин А.А.<sup>1,2</sup>, Мишаков И.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
630090 г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный технический университет,  
630092, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20  
E-mail: msmya@catalysis.ru*

Мембранные технологии широко применяются для разделения жидких и газовых смесей и имеют большие преимущества в использовании.<sup>1</sup>

Углеродные мембраны считаются одними из перспективных материалов для мембранного газоразделения, поскольку характеризуются превосходными пропускными и разделительными свойствами, а также хорошей термической и химической стабильностью при высоких давлениях и температурах. Помимо того что углеродные мембраны обладают свойствами неорганических мембран, их преимуществом является возможность регулирования размера пор и их распределения путем несложной термохимической обработки.<sup>2</sup>

В настоящее время широко распространены несколько методов синтеза углеродных мембран. Так, для получения микрофильтрационных мембран, обладающих высокой пористостью, контролируемым размером пор и узким распределением пор по размеру, используют уголь.<sup>2</sup> Другим методом синтеза является пиролиз полимерных предшественников в заданных условиях. Нанесенные углеродные мембраны получают методами погружения в жидкость, напылением, прядением и ультразвуковым осаждением. Особый интерес представляют композитные мембраны, содержащие в своем составе волокнистый углерод и получаемые методом CVD.

В данной работе для синтеза углеродных мембран был использован метод каталитического пиролиза углеводородов, позволяющий достигать высоких значений удельной поверхности, а также существенно улучшать адсорбционные свойства получаемого материала по сравнению с аналогами.

Были проведены физико-химические исследования полученных образцов. Вторичная морфология образцов изучена при помощи растрового электронного микроскопа JSM-6460. Кинетика роста углеродных волокон на стекловолокнистой матрице с нанесенными частицами металлов подгруппы железа была исследована в реакторе с весами Мак-Бена. В ходе работы были определены основные параметры синтеза, влияющие на конечные свойства углеродных композитных мембран.

### ЛИТЕРАТУРА

1. S.M. Saufi, A.F. Ismail, Membrane Sci. & Tech., Vol. 24 (Suppl.) (2002)
2. Y. Pan, W. Wang, T. Wang, P. Yao, Sep. & Pur. Tech., 57, 388 (2007)

**ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ПОРФИРИНОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**

**Наговицын И.А.<sup>1,2</sup>, Гаджиев Т.Т.<sup>3</sup>, Квачева Л.Д.<sup>4</sup>,  
Чудинова Г.К.<sup>1</sup>, Комиссаров Г.Г.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Центр естественно-научных исследований Института общей физики  
им. А. М. Прохорова РАН*

<sup>2</sup> *Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН*

<sup>3</sup> *Московский государственный институт радиотехники,  
электроники и автоматики (технический университет)*

<sup>4</sup> *Институт элементорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*

Впервые исследованы оптические и фотовольтаические свойства композитных пленок Ленгмюра-Шефера, содержащих порфирины (мезотетрафенилпорфирин (ТФП), его цинковый комплекс (ZnТФП)) и углеродные наноструктуры (УНС): одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), углеродные нановолокна, графен, фуллерен-С60. Пленки готовили на установке Joуse Loeb1 (Великобритания) и наносили на SnO<sub>2</sub>-оптически прозрачные электроды. Фотовольтаические характеристики исследовали на установке, собранной в лаборатории [1]. Свойства пленок контролировали методами абсорбционной спектроскопии (Shimadzu UV-250) и атомно-силовой микроскопии. Углеродные нановолокна (диаметр 20-80 нм), предоставленные Э. Г. Раковым (РХТУ им. Д.И. Менделеева); порфирины, фуллерен-С60 приобретены в Sigma-Aldrich Co. Обнаружены условия, при которых величина фотоотклика композитной пленки по сравнению с однокомпонентной пленкой порфирина может быть увеличена, например, в 1,3 раза (ТФП-УНВ), в 2,4 раза (ТФП-МУНТ), в 3 раза (ZnТФП-фуллерен-С60), что может быть полезно для разработки новых преобразователей солнечной энергии. Влияние различных типов УНС при прочих равных условиях приводит к изменению величины фотопотенциала не менее чем в 9 раз.

1. Наговицын И.А., Щербаков Д.Ю., Чудинова Г.К., Комиссаров Г.Г. Краткие сообщения по физике ФИАН, 2, 3 (2004).

Коллектив благодарит Е. В. Заведеева (ЦЕНИ ИОФ РАН) исследование пленок методом атомно-силовой микроскопии. Работа поддержана грантом РФФИ № 08-03-00875-а.

## СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ ЛАТЕКСОВ В СТАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ МОНОМЕР-ВОДА

**Надарян А.Г., Григорян Г. К., Оганесян А.А.**

*Институт органической химии Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН РА, Ереван 0014, проспект Азатулян 26,  
e-mail: nanraifok54@mail.ru*

Возможности использования монодисперсных латексов в той или иной области, помимо распределением латексных частиц по размерам, определяются также их стабильностью и наличием функциональных групп на поверхности частиц. Одним из путей получения таких латексов может являться синтез полимерных дисперсий на основе диеновых мономеров, так как наличие двойной связи в полидиенах позволит привить различные функциональные группы к двойной связи полимеров. В докладе показаны возможности синтеза монодисперсных латексов путем радикальной полимеризация хлоропрена в гетерогенных системах мономер – вода, когда процесс проводится в статических условиях и в отсутствие диспергаторов. Приводятся результаты исследования процессов зарождения, формирования и стабилизации дисперсных частиц полимеров в гетерогенной статической системе мономер–вода, при одновременном диффузионном растворении в воде двух разных по полярности мономеров и показаны пути воспроизводимого синтеза монодисперсных латексов с разными наборами частиц.

В докладе показана также возможность синтеза полимерных композитов путем полимеризации мономеров в трехфазной статической системе мономер-вода- твердая фаза.

Тематическое финансирование Государственного комитета науки РА

**СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫЕ  
СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ**

**Намсараева Т.В.<sup>а</sup>, Базаров Б.Г.<sup>а</sup>, Михайлова Д.А.<sup>б</sup>, Базарова Ж.Г.<sup>а</sup>,  
Ehrenberg H.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> Байкальский институт природопользования Сибирское отделение Российской Академии Наук, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.  
e-mail: bambrusha@mail.ru

<sup>б</sup> Institute for Complex Materials, IFW Dresden, Helmholtzstr. 20, D-01069 Dresden, Germany

Системы  $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$  (R- Al, Cr, Fe, In, Sc, Bi) изучены в субсолидусной области методом рентгенофазового анализа (дифрактометры: STOE STADI P ( $Mo-K\alpha_1$ -излучение), ADVANCE D8 ( $Cu-K\alpha_1$ -излучение)). Выявлены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция. Получены тройные молибдаты при мольном соотношении компонентов 5:1:2, 1:1:1 и 2:1:4. Соединения  $Cs_5RZr(MoO_4)_6$ ,  $Cs(RZr_{0.5})(MoO_4)_3$ , (R = Al, Ga, In, Sc, Cr, Fe) были синтезированы твердофазной реакцией на воздухе и в условиях вакуума ( $Cs(VZr_{0.5})(MoO_4)_3$ ).

Раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании выращены монокристаллы тройных молибдатов составов 5:1:2 -  $Cs_5BiZr(MoO_4)_6$  [1] и 1:1:1 -  $Cs(RZr_{0.5})(MoO_4)_3$  (R=Al, Fe) [2,3]. Данные молибдаты кристаллизуются в тригональной сингонии с пр. гр.  $R\bar{3}c$  и  $R\bar{3}$ .

Магнитные свойства были изучены с 3d - металлами: Cr, Fe и V на суперпроводящем квантовом интерференционном устройстве (магнитометр SQUID) Quantum Design.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф., и др, *Журн. неорган. химии*, 2008, **53**, 1585-1589.
2. Намсараева Т.В., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., и др, *Журн. неорган. химии*, 2010, **55**, 209-214.
3. Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Клевцова Р.Ф., и др, *Доклады Академии Наук, Физическая химия*, 2010, **431**, 43-47.

Работа при финансовой поддержке РФФИ (гранты №0 4-03-32714 и №0 8-08-00958а), Программы Саксонии (Sächsisches Ministerium für Wissenschaft und Kunst 01.05.09–01.10.09).

## ХИМИКО-ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ

**Наурызова С.З., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т.**

*Алматинский Технологический Университет,  
Республика Казахстан, г.Алматы, улица Толе би, 100  
Email: rector@atu.kz*

Основным методом получения комбинированных покрытий является гальванический, при котором диспергированные в электролите частицы второй фазы соосаждаются на катоде совместно с металлом матрицы.<sup>1</sup> Этому методу присущ, ряд недостатков, ограничивающих его применение.

Нами предлагается отдельный метод получения комбинированных покрытий.<sup>2</sup> Отличительная особенность предлагаемого способа состоит в том, что первоначально на покрываемой поверхности изделия создается слой неметаллической фазы. Для этого изделие смачивается раствором соли меди, затем на этот слой напыляются при помощи сжатого воздуха частицы второй (неметаллической) фазы. При последующей обработке изделия фосфинсодержащим газом образуется первичный слой фосфида меди, закрепляющий неметаллическую фазу на поверхности изделия. Фосфид меди имеет достаточную электропроводность, что позволяет проводить дальнейшее зарощивание металлической фазой (матрицей) гальваническим или химическим способом.

Данная технология имеет следующие особенности:

- количество неметаллической фазы в композиционном покрытии не связано с гальваническим процессом и зависит от удерживания частиц влажной поверхностью детали при напылении;
- расширяется диапазон веществ, используемых в качестве второй фазы, так как снимаются ограничения по доставке этих веществ на поверхность катода;
- зарощивание металлом можно проводить в обыкновенных стационарных ваннах, не изменяя стандартную технологию.

Использование этого метода для получения комбинированных покрытий, содержащих в качестве второй фазы графит, дисульфид молибдена, диоксид титана, алмаз, карборунд показало, что содержание этих фаз в металлической матрице может достигать до 40 % и при этом можно достичь таких же функциональных свойств (по износостойкости, твердости) как и при гальваническом методе.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфуллин Р.С. Композиционные материалы.-М.: Химия, 1977.
2. Сатаев М.С., Кожакулов Н.К. Пред. патент 19717 РК, 2008.

## ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОНОЭФИРОВ ГЛИЦЕРИНА НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МОНОКАРБОНОВЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

**Нафикова Р.Ф., Мазина Л.А.,  
Афанасьев Ф.И., Фаткуллин Р.Н., Степанова Л.Б.**

*ОАО «Каустик», 453100, г. Стерлитамак, ул. Техническая, 32  
e-mail: Nafikova.RF@kaus.ru*

Сложноэфирные соединения широко используются для ослабления разрушающего действия механических напряжений в температурном поле при переработке ПВХ.<sup>1</sup>

В качестве смазок при переработке жестких ПВХ композиций нами были изучены моноэфиры глицерина на основе олеиновой, стеариновой и высших изомерных кислот, полученные одностадийным способом.<sup>2</sup>

Влияние смазок на технологические свойства ПВХ-композиций исследовано на пластографе Брабендер. Установлено, что при введении в состав ПВХ-композиций моноэфиров глицерина снижаются температура плавления, максимальный и равновесный крутящие моменты, что свидетельствует о повышении подвижности структурных элементов в расплаве. Среди исследованных образцов смазок моноолеат глицерина приводит к более быстрому плавлению композиции, проявляя более выраженный эффект смазки внутреннего действия. Все исследованные образцы моноэфиров глицерина увеличивают термостабильность ПВХ как в статических, так и динамических условиях. По эффективности термостабилизирующего действия моноэфиры глицерина можно расположить в ряд: моноэфир глицерина на основе ВИК > моноолеат глицерина > моностеарат глицерина.

Использование моноэфиров глицерина при производстве профильно-погонажных изделий позволяет снизить температуру переработки ПВХ композиций на 5-10 °С, увеличить производительность экструзионной линии на 10 %. При этом улучшаются физико-механические, технологические показатели, а также внешний вид поливинилхлоридных изделий.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер, К. С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. - М.: Химия, 1979. - 272 с.
2. Нафикова Р.Ф., Дмитриев Ю.К., Мазина Л.А., Дебердеев Р.Я., Загидуллин Р.Н., Муратов М.М., Скоков Г.В., Расулев З.Г. *Патент 2260020 РФ*, 2005.

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ

**Невидимов А.В., Разумов В.Ф.**

*Институт проблем химической физики Российской Академии Наук,  
142432, Московская область, Ногинский район, Черноголовка,  
пр-т Академика Семёнова 1, e-mail: nevidimovsasha@yandex.ru*

Работа посвящена теоретическому исследованию строения обратных мицелл – нанореакторов, самопроизвольно формирующихся в системах типа “вода в масле” в присутствии молекул поверхностно-активного вещества и широко используемых для синтеза однородных по размеру, составу и форме наночастиц. В качестве основного метода компьютерного моделирования применялся метод молекулярной динамики [1], который позволяет изучать наноразмерные молекулярные системы на атомном уровне. Были рассмотрены обратные мицеллы, сформированные в системе вода/гексан/АОТ (АОТ – натрий 1,4-бис[(2-этилгексил)-окси]-1,4-диоксобутан-2-сульфонат), для которых в литературе имеется наибольшее количество экспериментальных данных, которые однако часто неоднозначны и не описывают на подробном уровне строение мицелл.

В отличие от макромолекулярных структур (белков, полимеров), обратные мицеллы состоят из большого числа (до  $10^4$ ) отдельных молекул, что требует применения для них специального подхода моделирования. В данной работе исследованы возможности подхода самосборки мицелл из отдельных молекул, распределённых случайным образом в системе в начальный момент времени [2], и подхода, в котором используется уже готовая предсформированная мицелла. Для наиболее эффективного изучения мицелл предложено совместно использовать два этих подхода.

Исследовано строение обратных мицелл АОТ радиусом от 1 до 5 нм. Определена форма мицелл, состав, при котором форма оказывается сферической, а поверхность лишена открытых контактов воды с гексаном. Получены данные о радиальном распределении парциальных плотностей компонентов мицеллы, при анализе которых показано, что обратную мицеллу АОТ следует рассматривать как полярное ядро из воды и полярных групп АОТ, покрытое слоем из неполярных фрагментов АОТ и гексана.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Phillips J.C. *Computational Chemistry*, 2005, **26**, 1781.
2. Nevidimov A.V., Razumov V.F. *Molecular Physics*, 2009, **107**, 2169.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №10-03-00726а, и ФЦП Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы, проект П673.

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ КУПРАТОВ В РАСТВОРАХ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

**Невская Е.Ю.,<sup>а</sup> Егорова О.А.,<sup>а</sup> Изотов А.Д.,<sup>б</sup> Горичев И.Г.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Российский университет дружбы народов, 117198, Москва,  
ул. Миклухо-Маклая, 6, e-mail: enevskaya.67@mail.ru

<sup>б</sup>Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С.Курнакова, Москва,

<sup>в</sup>Московский педагогический государственный университет, Москва

Купраты состава  $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La} \div \text{Gd}$ ) достаточно легко синтезируются и достаточно быстро растворяются в кислых средах.

Целью данной работы являлось экспериментальное изучение зависимости кинетики растворения купратов от состава  $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  (где  $\text{Ln} = \text{La} \div \text{Gd}$ ) в хлороводородной кислоте.

Установлено, что в процессе растворения оксидных фаз купратов в  $\text{HCl}$  появляются промежуточные продукты: кислород и ионы меди (I).

Формальный порядок реакции растворения по кислоте одинаков для всех купратов и составляет  $0,53 \pm 0,05$ . Эффективная энергия активации процесса растворения купратов составляет  $40 \pm 0,5$  кДж/моль.

На рис.1 приведено сопоставление магнитных и кинетических свойств изученных соединений. Как видно из рис.1, скорость растворения минимальна для  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , и именно для  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  отмечается максимальное значение магнетона Бора ( $\mu$ ). Рост магнитных свойств увеличивает прочность кристаллической решетки  $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ . Соответственно в соединении  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  прочность связей  $\text{Ln}-\text{O}-\text{Cu}$  максимальна, что и приводит к уменьшению скорости растворения.

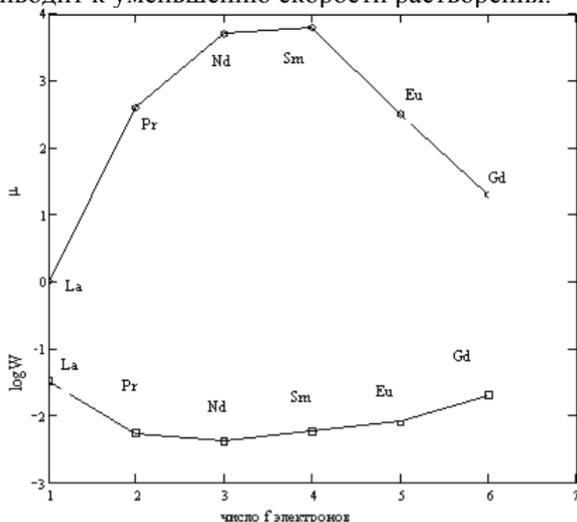


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости растворения ( $\log W$ ), магнетона Бора ( $\mu$ ) от состава  $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La} \div \text{Gd}$ )

## СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОД- МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД КАЗАХСТАНА

**Нечипуренко С.В., Казангапова М.К., Ефремов С.А.,  
Наурызбаев М.К.**

*Центр физико-химических методов исследования и анализа  
КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан, 050012, Алматы,  
ул. Карасай батыра, 95а, e-mail: nechipurenkos@mail.ru*

Нами разработана технология получения углерод-минеральных сорбентов на основе шунгитовых пород Казахстана. Эти сорбенты очищают воду от многих токсичных соединений.<sup>1-2</sup> Основные результаты очистки питьевой, бытовых и сточных вод приведены в таблице. Исследования проводились согласно общеизвестным ГОСТам и методикам.

Наименование показателей	Концентрация до фильтра, мг/л	Концентрация после фильтра, мг/л	Эффективность очистки, %
Запах, баллы (20°C)	3	0	100 %
Привкус, баллы (20°C)	2	1,0	50 %
Цветность, градусы	1,5	1,0	33,4 %
Мутность, мг/дм <sup>3</sup>	1,5	0,5	66,7 %
Азот аммиака, мг/дм <sup>3</sup>	6,4	0,9	86,0 %
Общая жесткость, мг/дм <sup>3</sup>	14	1,2	93,4 %
Железо, мг/дм <sup>3</sup>	0,47	0,11	76,6 %
Фтор, мг/дм <sup>3</sup>	2,45	0,36	85,3 %
Марганец, мг/дм <sup>3</sup>	0,4	не обн.	100 %
Хром, мг/дм <sup>3</sup>	0,07	0,02	71,4 %
Свинец, мг/дм <sup>3</sup>	0,03	0,001	96,7 %
Цинк, мг/дм <sup>3</sup>	6,0	не обн.	100 %
Кадмий, мг/дм <sup>3</sup>	0,002	не обн.	100 %
Медь, мг/дм <sup>3</sup>	2,0	не обн.	100 %
Нефтепродукт, мг/дм <sup>3</sup>	0,26	0,05	80,8 %

### ЛИТЕРАТУРА

1. Нечипуренко С.В., Духницкий В.Н., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. *Матлы II Всероссийской науч. конф. «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья»*, Белгород, 2006, 170-173.
2. S. Nechipurenko, S. Yefremov, Y. Lyu, M. Nauryzbaev. «intersol'2010» *international Conference-Exhibition on Soils, Sediments and Water*, Paris-Sud, 2010.

Работа при финансовой поддержке МНТЦ, проект К-1700.

## НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ИСТОЧНИКОВ ОСВЕЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СИСТЕМ

**Никитенко С.Л., Каплунов М.Г., Якущенко И.К., Балашова И.О., Красникова С.С.**

*Институт проблем химической физики РАН  
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-т Академика Семенова 1  
e-mail: nikitenskosl@mail.ru*

В промышленно-развитых странах 20-25% всей вырабатываемой электроэнергии расходуется на освещение, причём около половины тратится на освещение жилых, офисных и производственных помещений. Поэтому актуален поиск эффективных энергосберегающих источников света. Источники света на основе органических светодиодов могут быть наиболее перспективны, так как позволяют достичь высоких показателей эффективности, позволяют получать излучение практически любого спектрального состава и могут быть изготовлены в виде распределенных источников большой площади, возможно на гибких носителях.

Перспективный подход к созданию белого ОСИД – применение однокомпонентной электролюминесцентной структуры, в которой одно люминесцентное вещество обладает широким спектром излучения, содержащим синий, зеленый и красный компоненты. Такой подход можно осуществить, если использовать излучение, возникающее при образовании эксиплексов – возбужденных комплексов.<sup>1-2</sup> Созданный авторами новый класс электролюминесцентных материалов, не имеющих аналогов в литературе, - металлокомплексы с лигандами на основе сульфаниламинозамещенных гетероциклов – способен образовывать эксиплексы с аминосодержащими дырочно транспортными материалами и поэтому является перспективным для создания однокомпонентных белых ОСИД. Подобный однокомпонентный ОСИД, дающий близкий к белому цвет свечения, получен авторами настоящей работы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kaplunov M.G., Yakushchenko I.K., Krasnikova S.S., Pivovarov A.P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2008, **497**, 211/[543]
2. Krasnikova S.S., Kaplunov M.G., Yakushchenko I.K. *High Energy Chemistry*, 2009, **43**, 536

## К ВОПРОСУ О ЛИПИДНОМ СОСТАВЕ МЕЛАНИНА ЧАГИ

**Никитина С.А., Хабибрахманова В.Р., Сысоева М.А.**

*Казанский государственный технологический университет  
420015, Казань, Республика Татарстан, ул. К. Маркса, 68  
ramven@rambler.ru, semicvetik-86@bk.ru*

Березовый гриб *Inonotus obliquus* (чага) является перспективным природным объектом для фармацевтической промышленности. В составе гриба и его водных извлечениях обнаружен ряд липидов, обладающих выраженной биологической активностью.<sup>1-3</sup> Данные о содержании их в частицах меланина, являющегося главным действующим веществом гриба, до настоящего времени отсутствуют.

Целью работы является исследование липидного состава меланина чаги. Это позволит расширить представления о структурной организации частиц меланина чаги и спектре биологически активных веществ, участвующих в их формировании.

Для выделения липидов, входящих в состав частиц меланина чаги была применена его экстракция петролейным эфиром. Установлено, что содержание липидов в меланине составляет в среднем 1,0 %. Методом тонкослойной хроматографии в полученном экстракте показано наличие углеводов, стеринов и их эфиров, три-, ди-, моноацилглицеридов, высших жирных кислот и спиртов.

С целью количественного определения обнаруженных липидных веществ меланина чаги проведено их разделение методом колоночной хроматографии. Установлено, что наибольшую часть липидов, выделенных из меланина чаги, составляет фракция углеводов (41,5 % от суммы липидов). Также существенную долю (20,9 %) среди липидных веществ экстрагируемых из частицы меланина чаги занимает фракция, имеющая специфическую желтую окраску, состав которой пока не идентифицирован. Содержание стеринов и их эфиров и высших жирных кислот и спиртов близко и составляет в среднем 10 % от общего количества липидов. Меньше всего в их составе обнаружено ацилглицеридов, содержание которых составляет около 3,7%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kahlos K., Kangas L., Hiltunen R. *Planta Medica*, 1986, 52, 554.
2. Nakata T., Tajiri S., Yamada T. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2007, 15, 257.
3. Shin Y., Tamai Y., Terazawa M. *J. of Medicinal Mushrooms*, 2001, 3, 250.

## СЛОЖНООКСИДНЫЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ, ТАНТАЛА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (СИНТЕЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ, ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ)

**Никишина Е.Е.<sup>а</sup>, Дробот Д.В.<sup>а</sup>, Лебедева Е.Н.<sup>а</sup>, Журавлев К.П.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В.Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: rare214@mail.ru

<sup>б</sup>Институт радиотехники и электроники имени В.А.Котельникова РАН, 125009, Москва, улица Моховая, 11, корпус 7

Функциональные свойства материалов (сложнооксидных фаз в системах Nb(Ta)-Ln-O) определяются природой предшественника, в молекуле которого должны присутствовать по крайней мере два металла в необходимых отношениях. В результате направленного поиска предложены предшественники-индивидуальные и биметаллические маловодные гидроксиды ниобия и/или тантала (МВГ)  $Nb_xTa_{1-x}O_{0,5+2,0(OH)_{1+4} \cdot nH_2O}$  ( $0 < x < 1$ ), в которых атомы металлов связаны с помощью оксо-, гидроксогрупп. Высокая сорбционная способность МВГ по отношению к катионам металлов II-IV групп позволяет контролировать фазовый и химический состав целевого продукта на всех этапах его получения.

Разработан гетерофазный метод синтеза индивидуальных и биметаллических МВГ ниобия и тантала, состоящий во взаимодействии твердых сплавов системы  $NbCl_5-TaCl_5$  с концентрированным водным раствором аммиака. Способ обеспечивает получение хорошо фильтрующихся осадков с малым содержанием примесей хлорид-ионов и высоким содержанием пентаоксидов ниобия/или тантала.

Термообработка на воздухе при 800-1000°C индивидуальных и биметаллических МВГ ниобия и/или тантала и продуктов сорбции катионов металлов II-IV групп маловодными гидроксидами приводит к образованию индивидуальных и сложных оксидов и их твердых растворов: диэлектрических материалов-  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $(Nb,Ta)_2O_5$ , сегнетоэлектрических фаз-  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  и  $PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ , ниобата магния  $MgNb_2O_6$  и твердых растворов ниобата-танталата магния  $Mg(Nb,Ta)_2O_6$  (в том числе легированных редкоземельными элементами), люминесцентных материалов-  $NdNb_5O_{14}$ ,  $SmNb_5O_{14}$ ,  $EuTa_5O_{14}$ ,  $Nd(Nb,Ta)_5O_{14}$ ,  $Eu(Nb,Ta)_5O_{14}$ ,  $Yb(Nb,Ta)_5O_{14}$ ,  $LaTa_7O_{19}$ ,  $EuTa_7O_{19}$ ,  $YTa_7O_{19}$ ,  $YbTa_7O_{19}$ ,  $Nd(Nb,Ta)_7O_{19}$ ,  $Eu(Nb,Ta)_7O_{19}$ ,  $Yb(Nb,Ta)_7O_{19}$ ,  $Eu_{0,1}La_{0,9}Ta_7O_{19}$ ,  $Tb_{0,1}La_{0,9}Ta_7O_{19}$ ,  $Eu_{0,1}Y_{0,9}Ta_7O_{19}$ ,  $Tb_{0,1}Y_{0,9}Ta_7O_{19}$ ,  $Eu_{0,1}La_{0,9}Nb_7O_{19}$ ,  $Eu_{0,9}La_{0,1}Nb_7O_{19}$ ,  $Tb_{0,1}La_{0,9}Nb_7O_{19}$ ,  $Tb_{0,9}La_{0,1}Nb_7O_{19}$ .

## ТЕРМОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ГИПЕРТЕРМИИ

Николаев А.Л.,<sup>а</sup> Гопин А.В.,<sup>а</sup> **Божевольнов В.Е.,<sup>а</sup>** Андропова Н.В.,<sup>б</sup>  
Трещалина Е.М.,<sup>б</sup> Коган Б.Я.<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 11999, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

<sup>б</sup> ГУ Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина РАМН, 115478, Москва, Каширское шоссе, д. 24

<sup>б</sup> ФГУП «ГНЦ «НИОПИК», 123995, Москва, ул. Б.Садовая, 1, корп. 4  
bozh@radio.chem.msu.ru

Данное исследование посвящено разработке методов получения термомодификаторов ультразвукового воздействия, выполняющих одновременно функции лекарственных контейнеров. Возможность практического применения таких контейнеров в методе локальной ультразвуковой гипертермии злокачественных опухолей с химиотерапией подтверждается экспериментальными данными, полученными в рамках развиваемой нами концепции необходимости совместного воздействия на опухоль нескольких факторов: собственно ультразвука, сенсibiliзирующего эффекта термомодификаторов, цитостатика, содержащегося в лекарственном контейнере и введенного независимо от лекарственных контейнеров. Нацеленное на разные мишени, такое воздействие может повысить эффективность ультразвуковой терапии онкологических заболеваний и снизить общую токсичность метода.

В качестве основы для лекарственных контейнеров – термомодификаторов – были выбраны карбонат кальция и гидроксиапатит. Выбор этих соединений определяется, с одной стороны, их биосовместимостью, с другой, способностью в слабосильных средах, характерных для многих опухолей, изменять структуру поверхности и как следствие сорбционную активность. Кроме того, агрегаты наночастиц карбоната кальция в кислой среде снижают кавитационную прочность среды за счет повышения напряжения углекислого газа.

Аэрозольные синтезы наноразмерных контейнеров были проведены с использованием в качестве прекурсоров растворов ацетата или формиата кальция (пиролиз при 600 °С) и готовой суспензии высокодисперсного гидроксиапатита. Показано, что образцы наногидроксиапатита могут быть использованы в качестве термомодификаторов и контейнеров цитостатиков в форме суспензии стабилизированной альбумином или плуроником. Для нанокarbonата кальция в качестве стабилизаторов могут быть использованы полиэлектролиты и неорганические фосфаты. В ГУ РОНЦ им. Н.Н. Блохина проведено изучение переносимости и терапевтической эффективности полученных образцов.

**КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ЩЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ НИОБИЯ****Николаев А.И., Майоров В.Г., Копков В.К.**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В.Тананаева Кольского научного центра Российской Академии Наук,  
Апатиты, Мурманской обл., Академгородок, 26а,  
e-mail: nikol\_ai@chemy.kolasc.net.ru*

Концентрированные щелочные растворы ниобия и выделяемые на их основе соединения представляют практический интерес при производстве различных функциональных материалов, в частности, материалов оптоакустоэлектроники, и в других областях современной техники. Литературные данные о возможности получения щелочных растворов ниобия с высоким его содержанием малочисленны и противоречивы. Большинство ниобатов, кроме соединений щелочных металлов с  $Me_2O:Nb_2O_5 > 1$ , не растворимы в воде. При этом соли калия обычно более растворимы, чем натрия.

С использованием методов химико-аналитического, рентгенофазового, дифференциально-термического, термогравиметрического, ИК спектроскопии изучены условия спекания  $Nb_2O_5$  с  $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$  или КОН при температурах 700-900°C и выщелачивания спеков водой. Были получены растворы ниобия с содержанием более 3 Мол/л ниобия.

Росту содержания ниобия в получаемых щелочных растворах способствует увеличение продолжительности, температуры спекания и особенно снижение расхода воды на выщелачивание спека. Мольное отношение К:Nb в исходной смеси реагентов является одним из основных факторов, влияющих на распределение ниобия и калия при обработке спеков водой. Лучшие результаты получены при отношении К:Nb = 4.2, которое и было взято за основу при изучении влияния других параметров. Замена поташа на КОН также оказалась положительно влияющим фактором, по-видимому, вследствие более низкой температуры плавления КОН.

В спеках были идентифицированы три соединения:  $K_2CO_3$ ,  $KNbO_3$  и  $K_3NbO_4$ . После обработки спеков водой в осадках обнаружена фаза  $K_8Nb_{16}O_{19} \cdot nH_2O$  ( $n = 16$  и  $9$ ). Эта соль образуется в процессе выщелачивания, по-видимому, в результате гидролиза  $K_3NbO_4$ . Она хорошо растворима, чем можно объяснить высокое содержание ниобия в жидкой фазе при оптимальной концентрации калия.

Таким образом, изучение спекания пентаоксида ниобия с поташом и распределение ниобия и калия при последовательной обработке спеков водой позволило найти условия получения концентрированных щелочных растворов ниобия.

## ПОЛУЧЕНИЕ СИЛУМИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ С ВЫСОКИМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ

**Николайчук А.Н., Решетов В.А., Ромадёнкина С.Б.**

*Саратовский Государственный Университет имени  
Н.Г.Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83,  
e-mail: full-metall-alchemist@yandex.ru*

Разработка новых способов получения композитов, обладающих высокими эксплуатационными показателями, является актуальной задачей современного материаловедения.

**Целью работы** является разработка и экспериментальная проверка эффективности методов получения композитов на основе силумина.

При получении металлокомпозитов использовалось два метода:

1) Жидкофазный метод. Его суть состоит в следующем: алюминиевая матрица расплавляется в пресс-форме до вязко-текучего состояния, затем в неё вводятся порошки при механическом перемешивании (для более равномерного распределения наполнителя по всему объему). Процесс расплавления в муфельной печи проходит при температуре 800°C.

2) Метод введения суспензии в расплав. При получении металлокомпозитов предварительно приготавливали суспензию объемом 25 мл, которую постепенно вводили в расплав при постоянном перемешивании через капилляр из шприца в течение 2-2,5 часов, после чего его охлаждали.

Были исследованы свойства полученных композитов с силуминовой матрицей и полтитанатом калия в качестве наполнителями в различных дозировках полученные двумя способами. Экспериментально доказано, что композиционные материалы, сформированные путем введения суспензии в расплав обладают высокими эксплуатационными параметрами (пределом прочности при сжатии  $\sigma_{сж}=278$  МПа, тепловым коэффициентом линейного расширения  $\alpha_l=8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), по сравнению с силумином ( $\sigma_{сж}=224$  МПа;  $\alpha_l=8,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и металлокомпозитов полученных жидкофазным методом ( $\sigma_{сж}=251$  МПа;  $\alpha_l=8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Установлено оптимальное (1 масс. %) содержание наполнителя, при котором композит будет обладать большей прочностью и низким тепловым расширением.

Таким образом, чтобы получить монолитный композиционный материал с высокими эксплуатационными свойствами следует использовать метод введения суспензии в расплав с дозировками армирующего агента (полтитаната калия), не превышающих 1 масс. %.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПУТЕМ ДОПИРОВАНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО СЛОИСТОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Новаков И.А.<sup>а</sup>, Рахимова Н.А.<sup>а</sup>, Нистратов А.В.<sup>а</sup>, Краснов А.П.<sup>б</sup>,  
Зубавичус Я.В.<sup>б</sup>, Наумкин А.В.<sup>б</sup>, Кудашев С.В.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Волгоградский государственный технический университет, 400131, Волгоград,  
проспект Ленина, 28, e-mail: kudashev-sv@yandex.ru

<sup>б</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991,  
Москва, ул. Вавилова, 28

Для создания полимерных композитов представляет интерес использование слоистого Na<sup>+</sup>-монтмориллонита (Na<sup>+</sup>-ММТ), размеры неорганических слоев которого составляют порядка несколько сотен нм в длину и ~ 1 нм в ширину<sup>1</sup>. В качестве модификаторов Na<sup>+</sup>-ММТ использовались полифторированные спирты (ПФС) H(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH (n=2-5). Установлено, что модификация Na<sup>+</sup>-ММТ ПФС сопровождается их интеркаляцией (внедрением) в межслоевые пространства Na<sup>+</sup>-ММТ и образованием органо-минеральных наноструктур<sup>1</sup>.

Введение полифторсодержащих Na<sup>+</sup>-ММТ в полидиенуретаны, материалы на основе вулканизатов полисульфидных олигомеров и тиоуретановых композиций, а также в поли-ε-капроамид способствует повышению их физико-механических и эксплуатационных характеристик по мере возрастания длины перфторуглеродной цепи ПФС как модификаторов Na<sup>+</sup>-ММТ<sup>2</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Рахимова Н.А., Кудашев С.В. Органофилизация Na<sup>+</sup>-монтмориллонита полифторированными спиртами // ЖПХ.-2010.- Т. 83, № 11.- С. 1905-1910.
2. Рахимова, Н.А. Модификация полидиенуретановых эластомеров композициями, содержащими медь- и полифторированные фрагменты на поверхности и в нанослоевых промежутках Na<sup>+</sup>-монтмориллонита / Н.А. Рахимова, А.В. Нистратов, С.В. Кудашев // Инновационные материалы и технологии в химической и фармацевтической отраслях промышленности: сб. тр. междунар. конф. с элементами науч. шк. для молодежи / РХТУ им. Д.И. Менделеева. - М., 2010. - С. 45-46.

## СИНТЕЗ, ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИФЛУОРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЛЮМИНОФОРЫ В ОСНОВНОЙ И БОКОВЫХ ЦЕПЯХ

**Носова Г.И.,<sup>а</sup> Смыслов Р.Ю.,<sup>а</sup> Якиманский А.В.,<sup>а</sup> Жукова Е.В.,<sup>а</sup>  
Лыпенко Д.А.,<sup>б</sup> Мальцев Е.И.<sup>б</sup>**

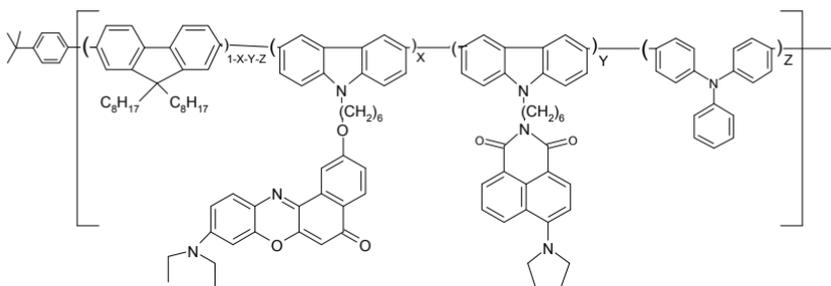
<sup>а</sup> *Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук,  
199004, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр. 31,  
e-mail: klengi@yandex.ru*

<sup>б</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской  
Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский пр. 31*

Научный и технологический интерес к сопряженным полифлуоренам (ПФ) вызван возможным применением их в оптоэлектронных устройствах, оптические и электрические свойства которых можно регулировать за счет варьирования химической структуры полимеров.

В работе методом Судзуки синтезированы новые ПФ, содержащие в основной цепи карбазольные и бензотиадиазольные группы, а в боковой цепи фрагмент красителя – Нильского красного. Изучение фотолюминесценции пленок полимеров различного состава показало протекание полного переноса энергии излучения ПФ на бензотиадиазол, в результате чего в спектрах фото- и электролюминесценции полимеров исчезала голубая полоса излучения ПФ (418 нм). Пленки имели зеленое и желто-зеленое свечение.

В результате замены бензотиадиазола на нафталъимид были получены полимеры, в которых частично сохранялось излучение ПФ:



В этом случае фото- и электролюминесцентное излучения пленок были близки по цветовым координатам к белому свету. Таким образом, этот синтетический подход перспективен для получения полимеров, используемых в светодиодных осветительных приборах.

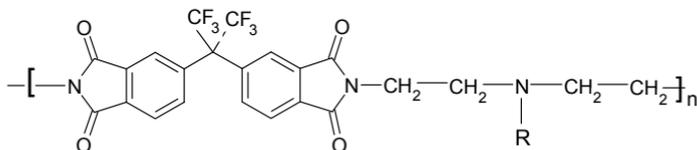
## СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ХРОМОФОР-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИИМИДОВ

Носова Г.И.,<sup>а</sup> Соловская Н.А.,<sup>а</sup> Абрамов И.Г.,<sup>б</sup> Смирнов Н.Н.,<sup>а</sup>  
Жукова Е.В.,<sup>а</sup> Якиманский А.В.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук,  
199004, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр. 31  
e-mail: klengi@yandex.ru

<sup>б</sup> Ярославский государственный технический университет,  
150023, г. Ярославль, Московский пр. 88

С целью создания материалов, обладающих фотопроводимостью и электрооптическим откликом, были исследованы полиимиды (ПИ), содержащие арилазохромофорные группы (R):



Для подавления нецентросимметричной агрегации хромофоров, приводящей к уменьшению нелинейных оптических свойств второго порядка поляризованных в коронном разряде пленок, в цепи ПИ вводили красители с нарушенной осевой симметрией, а также содержащие объемные фенокси-заместители в электроноакцепторной части хромофора, используя поликонденсацию гексафтор-изопропилиден-бис-фтальмида с хромофор-содержащими диолами в условиях реакции Мицунобу. Полученные полимеры обладали высокой макроскопической квадратичной нелинейностью (коэффициент генерации второй гармоники,  $d_{33}=10\text{-}50$  пм/В) и были светочувствительны в области поглощения красителя (спектральная электрофотографическая светочувствительность,  $S_{0,1}=S_{0,1}=5\cdot 10^3$  см<sup>2</sup>/Дж).

Были изучены композитные пленочные покрытия, состоящие из описанных выше хромофор-содержащих ПИ (70-50 мас.%) и фотопроводящего ПИ (30-50 мас.%), на основе 4,4'-диаминотрифенил-амин и диангида 3,3',4,4'-дифенилгексафторизопропилиден тетракарбоновой кислоты. Для этих композиций величины  $d_{33}$  незначительно снижались по сравнению с чистыми хромофор-содержащими ПИ, но при этом значительно расширялась спектральная область светочувствительности, и величина  $S_{0,1}$  повышалась более чем на порядок (до  $\sim 10^5$  см<sup>2</sup>/Дж).

Работа поддержана в рамках научной программы Президиума Российской Академии наук "Полифункциональные материалы для молекулярной электроники".

## ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА И ГУМАТА НАТРИЯ

**Нурғалиева Г.О., Баяхметова З.К., Джусипбеков У.Ж.**

*Институт химических наук им. А.Б.Бектурова  
050010, Республика Казахстан, г. Алматы,  
ул. Ш. Уалиханова, 106, e-mail: gulzipal@rambler.ru*

Проблема утилизации огромных количеств накапливающихся из года в год фосфогипса, по-прежнему остается весьма острой. Фосфогипс помимо загрязнения окружающей среды наносит большой экономический ущерб, поскольку до 10% себестоимости фосфорной кислоты приходится на затраты по его транспортировке и хранению.<sup>1-2</sup> Предложены различные способы прямого использования фосфогипса в различных отраслях, а также способы переработки его в полезные продукты. Однако, известные способы переработки фосфогипса не способствуют его полной утилизации, требуют значительных материальных и энергетических затрат. В научном и прикладном планах более перспективен не сам фосфогипс, а его композиций с гуминовыми соединениями. Поэтому, исследования механизмов взаимодействия фосфогипса и гуминовых соединений, создание на их основе новых видов материалов является актуальной задачей. В связи с этим исследованы закономерности и особенности процессов взаимодействия в системе «фосфогипс – гумат натрия». Установлено, что при взаимодействии фосфогипса с гуматом натрия протекает реакция ионного обмена и комплексообразования с участием карбоксильных, фенольных гидроксильных и др. кислородсодержащих групп. Результаты химических и физико-химических анализов показывают сложность и многокомпонентность состава полученных продуктов. В полученных продуктах карбоксильные группы связаны с кальцием в количестве 0,1335 мг-экв, а фенольные гидроксильные группы на 0,3764 мг-экв на 100 г органической массы. Выявлено, что введение гумата натрия способствует образованию растворимых форм  $P_2O_5$ , коэффициент воднорастворимых фосфатных форм увеличивается на 13,5% по сравнению с фосфогипсом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Эвенчик С.Д., Новиков А.А. Фосфогипс и его использование. – М.: Химия, 1990. – 224с.
2. Мольков А.А., Дергунов Ю.И., Сучков В.П. Изв. Челябинского научного центра. 2006. 4 (34), 59.

Работа выполнена по ПФИ, проект 01.04.Н4

## ШУНГИТ - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МИНЕРАЛЬНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ СКЭПТ

**Нурмухаметова А.Н.<sup>а</sup>, Зенитова Л.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>ООО «Полимер-НКНХ», 423570, Татарстан, Нижнекамск  
e-mail: [anna\\_nurm@mail.ru](mailto:anna_nurm@mail.ru)

<sup>б</sup> ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»,  
Казань, Карла Маркса, 68

Минеральные наполнители находят широкое применение в рецептурах эластомерных композиций для производства резиновых изделий различного назначения. Их применение обусловлено необходимостью улучшения технологических свойств резиновых смесей и снижения их стоимости. Применение природных материалов способствует бережному отношению к окружающей среде, поскольку его производство не связано с расходом углеводородного сырья и не сопровождается выделением тепла или вредных веществ.

Целью работы явилось исследование возможности использования шунгита в резиновых смесях на основе СКЭПТ, для замены им технического углерода и удешевления материала в целом.

Шунгит использовался взамен технического углерода в количестве 10-50 м.ч. Введение шунгита в резиновые смеси приводит к уменьшению вязкости по Муни, увеличению пластичности при сохранении общего комплекса показателей на уровне образцов ненаполненных шунгитом.

Таким образом, использование шунгита при производстве широкого круга резинотехнических изделий открывает перед производителем широкие возможности улучшения технологических свойств резиновых смесей, физико-механических и потребительских показателей резин и повышения технико-экономической эффективности их производства, а также повышения конкурентоспособности выпускаемой продукции.

\*Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 гг.» Шифр 2009-075.2-00-08-003.

## СВЯЗЬ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА СО СТРУКТУРОЙ $\eta$ -TiO<sub>2</sub> С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И С СОРБЦИОННЫМИ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

**Оболенская Л.Н.<sup>1</sup>, Савинкина Е.В.<sup>1</sup>, Кузьмичева Г.М.<sup>1</sup>,  
Натыкан А.А.<sup>2</sup>, Титов Д.Н.<sup>1</sup>, Чернышев В.В.<sup>2</sup>,  
Прокудина Н.А.<sup>1</sup>, Демина П.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова,  
119571, Москва, пр. Вернадского, 86, e-mail:urraa@rambler.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет, химический факультет 119991,  
Российская Федерация, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, стр. 3

Образцы с  $\eta$ -TiO<sub>2</sub> приобретают уникальные поверхностные свойства при переходе к нанометровым размерам, что обуславливают их сорбционную и каталитическую активность. Одним из перспективных способов синтеза является сульфатный, позволяющий получать наноразмерные объекты с разными характеристиками микроструктуры (размеры микрочастиц, пор, удельная поверхность) и субструктуры (размеры наночастиц и кристаллитов), от которых зависят их эксплуатационные свойства. Цель работы – установление связи между характеристиками образцов с наноразмерной  $\eta$ -TiO<sub>2</sub>, условиями их получения и свойствами.

При оптимизации сульфатного метода нами достигнута величина практического выхода 95%. Характеризация образцов комплексом методов свидетельствует о том, что они отличаются размерами микрочастиц/агломератов ( $M=200$  нм/3000 нм - методы СЭМ и БЭТ), наночастиц ( $N=12\div 24$  нм, реже 55 нм – малоугловая рентгеновская дифракция), кристаллитов – областей когерентного рассеяния ( $L=3\div 6$  нм – широкоугольная рентгеновская дифракция), а также размерами и объемами пор и удельной поверхностью ( $S=4.5\div 16$  м<sup>2</sup>/г – метод БЭТ). Установлена зависимость ряда характеристик (величин  $M, N, S, L$ ) от условий синтеза.

Изучение фотокаталитической активности – ФКА (в модельных реакциях разложения индикаторов метилового оранжевого, метиленового синего и ксиленолового оранжевого под действием УФ-облучения), сорбционных (извлечение ионов из водных сред) и каталитических (окисление СО до СО<sub>2</sub> в воздухе при комнатной температуре) свойств позволило найти связь с величинами  $S$  (степень конверсии СО в СО<sub>2</sub> зависит от  $S$ ),  $L$  (степень сорбции и константа скорости фотокаталитических реакций максимальна при  $L\sim 4.5$  нм). Достигнута степень сорбции ионов висмута, мышьяка и ванадия до предельно допустимой концентрации. ФКА (рН < 3) для образцов с  $\eta$ -TiO<sub>2</sub> при сопоставимых условиях процесса значительно выше, чем для промышленных фотокатализаторов Degussa P25 (смесь анатаза с рутилом).

## ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ Au-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Оводок Е.А., Ивановская М.И., Котиков Д.А.**

НИИ ФХП БГУ, Беларусь, Минск, ул. Ленинградская 14,  
220030, e-mail: ovodokea@gmail.com

Показано применение нанокompозита **Au-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, синтезированного золь-гель методом, для получения высокочувствительных сенсоров для определения монооксида углерода в воздушной среде. Установлено, что введение золота (III) (0,1–0,5 мас. %) в золь In(OH)<sub>3</sub> позволяет получать при нагревании керамические слои In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (с размерами зерен 20–25 нм) и наночастицами Au (3–6 нм). Такие газочувствительные слои **Au-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** обладают высокой чувствительностью к CO в интервале концентраций газа в воздухе 10–10000 ppm, при этом максимум выходного сигнала сенсоров достигается при значительно более низком энергопотреблении (0,06 Вт), чем сенсоров на основе In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,14 Вт) (рис. 1). Достоинство сенсоров на основе нанокompозитов **Au-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** состоит и в том, что в области невысоких температур при максимуме выходного сигнала на CO их выходной сигнал на CH<sub>4</sub> (при равной концентрации газов) имеет низкое значение. Эти свойства нанокompозитов делают их перспективными материалами для создания высокочувствительных полупроводниковых сенсоров на CO.

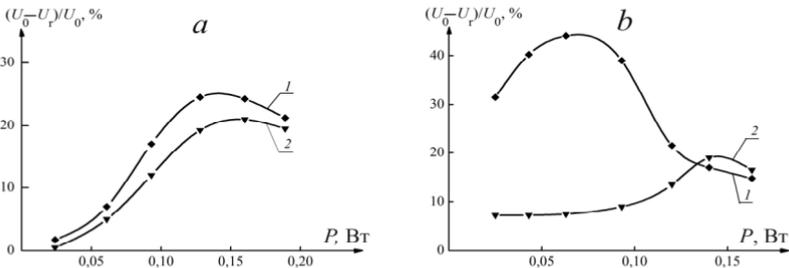


Рис. 1. Зависимость выходного сигнала сенсоров In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и Au-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) от потребляемой мощности при определении CO (1) и CH<sub>4</sub> (2) (2000 ppm)

С использованием методов рентгенографии, электронной микроскопии, ЭПР, оптической и ИК-спектроскопии изучены особенности химического и электронного состояния поверхности частиц оксида индия и золота, которые могут обуславливать наблюдаемую высокую чувствительность электропроводности нанокompозита **Au-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** к присутствию в воздухе малых количеств CO. Рассматривается природа центров адсорбции и роль каталитического окисления молекул CO на наночастицах золота на поверхности газочувствительного слоя **Au-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.

## ВВЕДЕНИЕ ГИДРОКСО-ГРУППЫ В МОНОЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТ (2-) АНИОНА ОДНОСТАДИЙНЫМ МЕТОДОМ

**Огарков А.И., Чернявский А.С., Сахаров С.Г., Солнцев К.А.**

*Учреждение Российской академии наук  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
119991, Москва, Ленинский пр-кт, 49  
e-mail: ogarkov\_al@rambler.ru*

Ярко выраженная тенденция к реакциям замещения с сохранением борного остова аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  и его производных во многом определяется пространственно-ароматическим характером химической связи<sup>1-2</sup>.

В настоящей работе исследованы реакции монозамещенных производных аниона  $[B_{12}H_{11}X]^{2-}$  (где X = SCN, I, OC(O)CH<sub>3</sub>) с уксусной кислотой в присутствии кислорода и влаги воздуха. Показано, что гидроксильная группа вводится в одну стадию без получения карбоксилатных замещенных производных. В виде индивидуальных веществ получены 1,7-Cs<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(SCN)(OH), 1,7-K<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>I(OH) и 1,7-((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>. Идентификация синтезированных соединений проведена на основе элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Показано, что рассматриваемая реакция носит региоселективный характер; заместители -SCN, -I и -OC(O)CH<sub>3</sub> являются *мета*-ориентантами по отношению к вводимой OH-группе.

Исходя из экспериментальных данных предложен механизм процесса.

Установлено, что введение гидроксильной группы в монозамещенный анион  $[B_{12}H_{11}X]^{2-}$  существенно повышает его растворимость в воде, что может быть использовано при разработке перспективных биологически активных соединений с различными гидрофобными группами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Aihara J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3339.
2. King R.B. *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1119.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов".

## ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ СОСТАВА НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИОБАТА ВИСМУТА

Огнева Н.В., Жук Н.А.

*Сыктывкарский государственный университет,  
167001, Сыктывкар, Октябрьский проспект, 55, chem-bio@syktsu.ru*

Ниобат висмута  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  и его твердые растворы обладают совокупностью практически полезных свойств и находят применение для создания на их основе материалов, используемых в качестве диэлектрической прослойки в монолитных конденсаторах и фильтрах. Кристаллическая структура описывается  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  пространственной группой с параметром  $a=0,547$  нм и представляет собой дефектную флюоритоподобную структуру, в которой атомы висмута и ниобия статистически распределены в одной системе кристаллографических позиций. Установлено, что ниобат висмута при нагревании испытывает два фазовых перехода, при которых осуществляется переход кубической фазы в тетрагональную и затем снова в кубическую.

В работе проведены исследования области существования твердых растворов ниобата висмута при дефиците атомов висмута или ниобия и влияния нестехиометрии на фазовые превращения и электрофизические свойства ниобата висмута.

Исследование процесса образования твердых растворов проведено путем поэтапного отжига при  $500^\circ\text{C}$  -  $1050^\circ\text{C}$  стехиометрической смеси оксидов висмута и ниобия и последующего фазового анализа проб прокаленных образцов. Фазовый анализ препаратов исследовали методами РФА (ДРОН 4-13) и электронной сканирующей микроскопии (электронный микроскоп JSM 6400). Параметр кристаллической решетки рассчитан методом наименьших квадратов с использованием программного обеспечения CSD. Двухконтактным методом в динамическом режиме нагревания и охлаждения измерены емкость и тангенс диэлектрических потерь таблетированных однофазных образцов при частотах 100 Гц - 200 кГц в интервале 300К-1220К с использованием измерителя LCR MT 4090.

Установлено, что дефицит атомов ниобия в катионной подрешетке приводит к понижению температуры фазовых превращений и сужению температурного интервала образования тетрагональной фазы. Удельная электропроводность твердых растворов с дефицитом атомов ниобия на два порядка выше по сравнению с электропроводностью ниобата висмута и твердыми растворами с дефицитом по висмуту.

## ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ИСХОДНОГО ПОЛИАМИДА НА ПОРОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАН

**Окулов К.В.<sup>а</sup>, Панов Ю.Т.<sup>а</sup>, Федотов Ю.А.<sup>а</sup>, Тарасов А.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Владимирский государственный университет,  
600000, Владимир, ул. Горького, 87, e.mail: okulovk@rambler.ru  
<sup>б</sup>ООО НПП "Технофильтр", 600016, Владимир, ул. Б.Нижегородская, 77

Мембраны на основе полиамидов имеют большое значение в медицинской, пищевой, электронной и других отраслях промышленности, для стерилизующей, осветляющей и тонкой фильтрации жидких сред. Известно, что характеристики полимера оказывают определяющее значение на свойствах готовых мембран.<sup>1,2</sup>

Целью работы является изучение влияния свойств исходного полимера на характеристики, получаемой из него мембраны.

В работе использовались три образца полиамида б, полученных различными способами. Первый – получен низкотемпературным синтезом в расплаве, имеет преимущественно линейное строение (относительная вязкость ( $\eta_{\text{отн}}$ ) 3,25). Второй образец, производства ООО НПП "ХимТех" г. Кирово-Чепецк, имеет высокий показатель вязкости ( $\eta_{\text{отн}} = 10,33$ ). Третий образец, полиамид производства ОАО "Гродно Химволокно" получен методом высокотемпературного синтеза ( $\eta_{\text{отн}} = 3,65$ ).

Мембраны получали из формовочного раствора фазоинверсным способом на установке формования мембран, при постоянных условиях формования. Раствор готовили при заданном соотношении компонентов в реакторе с рубашкой при постоянной температуре и скорости вращения мешалки. Исследовались порометрические характеристики: производительность и точка пузырька.

Установлено что порометрические характеристики мембран зависят от относительной вязкости исходного полимера. Показано, что зависимость производительности и среднего размера пор от относительной вязкости имеет экстремальный характер.

Следовательно, правильный выбор полимера оказывает решающее значение для получения микрофильтрационных мембран с характеристиками, отвечающими запросам современных потребителей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Начинкин О.И. *Полимерные микрофильтры*. М.: Химия, 1985. 216 с
2. Брык М.Т., Цапюк Е.А., Твёрдый А.А. *Мембранная технология в промышленности*. К.: Тэхника, 1990. 248 с.

Работа при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор №13.G25.31.0022).

## НАНОПРИСТЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ АДСОРБЕНТЫ И ХЕМОСОРБЕНТЫ

**Олонцев В.Ф., Сазонова Е.А.**

*Пермский институт железнодорожного транспорта; 614990, г. Пермь,  
ул. М. Горького, 2; e-mail: shumikh.elena@yandex.ru*

Активированные нанопористые волокнистые материалы различной физико-химической природы находят широкое применение в различных отраслях науки и техники. Благодаря волокнистой структуре эластичные адсорбенты изготавливаются в виде лент, полотен ткани, нитей, волокон, нетканых материалов, что обеспечивает неограниченные возможности аппаратного оформления химических и экологических процессов [1]. Широкие перспективы применения углеродных волокнистых материалов открываются в случае придания им специфических хемосорбционных и каталитических свойств.

Широкий диапазон использования эластичных адсорбентов обусловлен также их высокими кинетическими характеристиками и максимальной степенью реализации статической активности в динамических условиях в слоях малой длины, в слоях в несколько раз меньших, чем длина слоя зернистого адсорбента.

Для получения объемного хемосорбционного материала, имеющего достаточную длину работающего слоя в изделиях фильтрующего типа (например в фильтрующих респираторах) использовали современный нетканый активированный материал из гидратцеллюлозных волокон марки «Карбопон β-актив».

Получение нового хемосорбционного материала для поглощения паров аммиака производили путем пропитки материала карбопон β-актив хлористыми солями Ni, Zn, Co с последующей сушкой.

Разработанный материал с товарным названием «МЕГАСОРБ-ХМ» (ТУ 1916-193-05795731-2005) освоен в серийном производстве и может быть применен в различных конструкциях сорбционной и экологической техники.

На основании проведенных исследований и разработок показана перспективность использования нанопористого нетканого полотна «Карбопон β-актив», как основы получения новых хемосорбентов и катализаторов со специфичными свойствами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог/ под общ. ред. В.М. Мухина - М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. - 280 с.

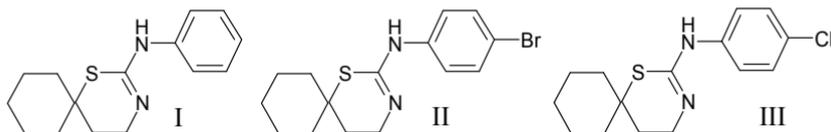
## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СУБЛИМАЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ НОВЫХ ПРОЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Ольхович М.В., Шарапова А.В., Блохина С.В., Перлович Г.Л.**

*Институт химии растворов Российской Академии Наук  
153045 Иваново, ул. Академическая 1,  
e-mail: omv@isc-ras.ru*

Огромное значение при создании лекарственных соединений играют их физико-химические свойства, поскольку во многом определяют процессы доставки их до мест назначения. Растворимость соединения напрямую связана с термодинамическими аспектами взаимодействия молекул, как в кристаллическом состоянии (сублимация), так и в растворах (сольватация).

Спиропроизводные широко представлены в специализированных патентных базах пролекарственных соединений, что подтверждает актуальность поиска новых веществ этого класса и исследования их физико-химических свойств. Известно, что введение атомов брома и хлора усиливает фармакологическую активность гетероциклических соединений. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны вновь синтезированные галогензамещенные спиропроизводные:



Представители данного класса веществ обладают высокой биологической активностью и перспективны как терапевтические агенты при лечении болезни Альцгеймера.

Цель работы заключалась в исследовании термодинамических функций сублимации, растворения и сольватации данных соединений.

Методом переноса инертным газом-носителем получены температурные зависимости давлений насыщенных паров исследованных соединений. Рассчитаны термодинамические функции сублимации. Методом изотермического насыщения исследована растворимость тиаспиропроизводных в фармацевтически значимых растворителях. На основании температурных зависимостей растворимости рассчитаны термодинамические параметры растворения и сольватации. Проведен сравнительный анализ влияния положения и природы заместителей на термодинамические характеристики молекулярных кристаллов и растворов новых спиропроизводных.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН «Фундаментальная наука медицине», программы «Медицинская и биомолекулярная химия» и гранта РФФИ (проект 09-03-00057).

## НОВОЕ НАНОДИСПЕРСНО-ДИССИПАТИВНОЕ (НАНОУПОРЯДОЧЕННОЕ) СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Орлов А.П.

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский научный центр «Прикладная химия», 197198, Санкт-Петербург, Проспект Добролюбова, 14, e-mail: orlov@peterstar.ru*

Нами рассмотрено нанодисперсное состояние жидкости с линейным размером фаз (капельки, пузырьки), соответствующим проявлению капиллярного эффекта второго рода, когда с изменением размера фаз происходит не только рост поверхности контакта, но и существенно изменяется поверхностная энергия фаз. Перевод такой нанодисперсной системы в неравновесное состояние сопровождается достижением диссипативного состояния, которое в свою очередь сопровождается неравно-весным фазовым переходом второго рода, что соответствует спинодальному распаду в метастабильной области. Диссипативное состояние достигается при переходе от бинодали к спинодали путём изменения дисперсности системы от обычной до наноразмерной.

Нами жидкое состояние трактуется как эмульсия кластеров. При таком представлении мысленное движение от бинодали к спинодали будет характеризоваться изменением размера кластеров. Следующим существенным положением является представление о спинодали как о геометрическом месте псевдокритических точек. Это позволило для каждой температуры на бинодали рассчитать для этой же температуры на спинодали постоянные Ван-дер-Ваальса для нанодисперсного состояния, т.е. вывести уравнение состояния нанодисперсно-диссипативной среды в форме уравнения Ван-дер-Ваальса. Для такого состояния вещества получены аналитические выражения для основных термодинамических функций. Анализ этих функций показывает, что, например, для воды, внутренняя энергия при переводе её в нанодисперсно-диссипативное состояние при 100 °С и атмосферном давлении увеличивается примерно в три раза. Эта избыточная внутренняя энергия наблюдается при измерении теплового баланса.

Поскольку на спинодали наблюдается проявление псевдокритического состояния, то химические взаимодействия в этой среде будут напоминать поведение сверхкритических флюидов. Нами это подтверждено экспериментально на установке, разработанной В.В. Фисенко, наблюдением окисления водой железа и цинка при 100°С и практически при атмосферном давлении до их окислов с выделением водорода. Это служит экспериментальным подтверждением наших теоретических выводов о наличии нанодисперсно-диссипативного (нанопорядоченного) состояния вещества.

## СВОЙСТВА НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ

**Осипова В.В., Галяметдинов Ю.Г.**

*Казанский государственный технологический университет,  
420015, Казань, К. Маркса 68,  
e-mail: valchuv@mail.ru*

В данной работе установлены закономерности влияния ионов лантаноидов на процессы самоорганизации систем на основе оксиэтилированных высших спиртов на разных ступенях организации - от разбавленных растворов до жидкокристаллического (ЖК) состояния. Получены бинарные и тройные системы на основе неионного ПАВ  $C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_{10}OH$  ( $C_{12}EO_{10}$ ) и гидратов нитратов лантаноидов  $Ln(III) = La, Nd, Eu, Dy, Er$ , в качестве растворителя применялась  $H_2O$ .

Методами динамического светорассеивания, тензиометрии, кондуктометрии изучена самоорганизация водных растворов  $C_{12}EO_{10}$  в присутствии различных ионов лантаноидов в широком концентрационном и температурном диапазонах. Установлены критическая концентрация мицеллообразования, характеристики адсорбционного слоя и геометрические параметры мицеллярных агрегатов.

В концентрированных растворах ПАВ возможны структурные перестройки, связанные с изменением форм мицелл от сферы к цилиндру. Процессы трансформационных переходов мицеллярных агрегатов были изучены методом вискозиметрии, кондуктометрии и динамического рассеивания света. Установлены концентрационные и температурные диапазоны структурных перестроек мицеллярных растворов в бинарных  $C_{12}EO_{10}/H_2O$  и тройных  $C_{12}EO_{10}/La(III)/H_2O$  системах. Выявлено влияние иона  $La(III)$  на самоорганизацию молекул ПАВ.

Области существования лиотропного ЖК и фазовое поведение полученных систем изучены методами поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) и дифференциально-сканирующей калориметрии. Структура и геометрические параметры лиотропных мезофаз идентифицировались по данным рентгеновской дифракции в малых углах<sup>1</sup>. Данные ПОМ и рентгеновской дифракции в малых углах позволили идентифицировать надмолекулярную организацию молекул в мезофазе, как 2D-гексагональную. Установлена корреляция между температурной областью существования мезофазы и ее структурными параметрами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Gaisin N.K etc. *Colloid Journal*, 2010, 72, 764.

## **НАНОСТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ПОЛИКОМПЛЕКСЫ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С АМФИФИЛЬНЫМ ПОЛИМЕРОМ БЛОЧНОГО СТРОЕНИЯ И НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ**

**Остаева Г.Ю., Елсеева Е.А., Паписов И.М.**

*Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)*

*125319 Москва, Ленинградский пр., 64*

*E-mail: galinaostaeva@mail.ru*

Нековалентные взаимодействия макромолекул с поверхностью металлических наночастиц служат причиной образования устойчивых золь металлов. Существенную роль в стабилизации комплексов макромолекул с наночастицами металлов играют гидрофобные взаимодействия. В качестве полимерных компонентов поликомплексов были использованы полиакриловая кислота (ПАК) с ММ 250000 и амфифильный полимер блочного строения полиэтиленгликоль -600-монолаурат (ПЭГ-МЛ) - неионогенное ПАВ. Восстановление ионов  $\text{Cu}^{2+}$  гидразинбораном осуществляли в водных растворах ПАК и ПЭГ-МЛ. Наноструктурную организацию нанокompозитов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии.

Размер наночастиц меди в золях, полученных в водном растворе ПАК (от 7 до 100 нм) регулировали, изменяя соотношение лигандных групп (карбоксилат-анионов) и ионов меди в реакционной системе. Устойчивость этих золь к агрегации и окислению частиц меди невысока (около месяца).

При одновременном присутствии ПАК и ПЭГ-МЛ образуются устойчивые золи с размером частиц 3-6 нм. Вероятно, непосредственно вокруг растущих частиц упорядоченность молекул ПАК и ПАВ изменяется. Происходит взаимное усиление комплексообразующей способности компонентов системы, что дополнительно усиливает контроль за ростом частиц, в результате чего частицы имеют узкое распределение по размерам. При этом в образовании и стабилизации наноструктур частицы металла принимают непосредственное участие.

Пространственный порядок и формирование наноструктур, включающих поликомплекс и частицы металла, зависит от соотношения компонентов поликомплекса, концентрации ионов меди и рН среды. При варьировании условий синтеза были сформированы отдельные сферические наночастицы, либо частицы, включенные в агрегаты мицелл ПЭГ-МЛ, либо самоорганизованные монослои наночастиц.

Работа при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-03-01140.

## НОВЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

**Павлова А.В., Алыков Н.М.**

*Астраханский государственный университет, 414056, Астрахань,  
Татищева 20А e-mail: nastushka87-07@mail.ru*

Целью работы явилось создание сорбента из отходов буровых работ (ОБР-1) для удаления из воды большой группы ионов токсичных металлов (ТТМ), среди которых нами выделены железо (III), кобальт, никель, цинк, кадмий, хром, свинец, ртуть.

Отходы буровых работ представляют собой поликомпозиционные материалы и состоят из буровых сточных вод, отработанного бурового раствора и бурового шлама, в ряде случаев перемешанных в шламowych амбарах. Содержание основных компонентов в отходах, %:  $\text{SiO}_2$  – 39,88;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 7,78;  $\text{CaCO}_3$  – 15,01;  $\text{H}_2\text{O}$  – 27,45; соли – до 10 (хлорида натрия).

Отходы буровых работ после удаления из них углеводородов смешивают с равным количеством портландцемента-500. Массе дают подсохнуть до состояния, когда из нее можно сформовать гранулы. Высушивают массу при температуре 25 – 40<sup>0</sup>С в токе воздуха, далее оставляют материал до полного схватывания. Полученный материал выдерживают в проточной воде до тех пор, пока проба на хлорид-ион не будет отрицательной.

Изучена адсорбция из воды различных ионов сорбентом ОБР-1 в статическом и динамическом режимах, рассчитаны константы сорбции при температурах 278, 295 и 315 К, на основании чего рассчитаны и основные термодинамические характеристики сорбции. Полученные данные приведены в таблице.

*Таблица 1. Основные термодинамические характеристики сорбции ионов металлов сорбентом ОБР-1 из водных растворов (n=6,  $t_p=0,95$ , S=2,57)*

Ион ТТМ	Константы сорбции $K_s \cdot 10^{-3}$ при различных температурах			$\Gamma_{x_{295}}$ мг/г при 298К	- $\Delta H$ , кДж/моль	- $\Delta G_{295}$ , кДж/моль при 298К	$\Delta S_{295}$ , Дж/моль·К при 298К
	T=278±2,К	T=295±2,К	T=315±2,К				
$\text{Fe}^{3+}$	10,0±1,00	1,11±0,12	0,31±0,05	160	42,98±5,2	17,35±2,05	86,01±7,50
$\text{Co}^{2+}$	9,5±1,05	1,00±0,12	0,25±0,03	160	71,47±7,0	17,09±1,52	182,5±17,3
$\text{Ni}^{2+}$	10,0±1,00	1,15±0,20	0,27±0,05	150	71,00±2,0	17,29±1,50	177,0±10,0
$\text{Zn}^{2+}$	12,0±1,00	1,05±0,20	0,20±0,03	180	80,44±7,5	17,21±1,85	212,0±15,5
$\text{Cd}^{2+}$	10,5±1,10	1,15±0,10	0,20±0,03	320	77,82±6,5	17,44±1,50	202,6±15,1
$\text{Cr}^{3+}$	18,0±1,50	8,0±0,60	4,00±0,20	140	29,55±3,5	22,44±1,80	24,50±2,20
$\text{Pb}^{2+}$	20,0±1,80	10,5±1,05	2,50±0,30	810	40,85±3,5	22,79±2,50	60,60±4,05
$\text{Hg}^{2+}$	9,5±1,05	4,50±0,50	1,20±0,03	520	40,65±3,5	20,80±2,05	66,6±7,50

Из полученных результатов видно, что ОБР-1 является перспективным сорбентом для удаления из воды большой группы ионов тяжелых токсичных элементов.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $MnZrMo_3O_{12}$   
И НОВЫЕ ДВОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ  
 $MRMo_3O_{12}$  ( $M=Mn, Mg$ ;  $R=Zr, Hf$ )**

**Павлова Н.Н., Цыренова Г.Д.**

*Байкальский институт природопользования, СО РАН  
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6 e-mail: gtsyrs@mail.ru*

С целью получения перспективных материалов, обладающих интересными физико-химическими свойствами, исследованы двойные солевые системы  $MMoO_4-R(MoO_4)_2$  ( $M=Ni, Cu, Mn, Mg, Co, Zn, Cd$ ;  $R=Zr, Hf$ ) методом твердофазных реакций в температурном интервале 250-750°C.

Установлено, что только в системах  $MMoO_4-R(MoO_4)_2$  с участием марганца и магния образуются новые фазы состава  $MRMo_3O_{12}$ .

Раствор-расплавным методом выращены монокристаллы  $MnZr(MoO_4)_3$  и определено кристаллическое строение (пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $Z=8$ ). Структура двойного молибдата представляет собой трехмерный каркас, где чередуются тетраэдры  $MoO_4$  и октаэдры  $(Mn,Zr)O_6$ , связанные между собой через общие кислородные вершины (рис. 1). Мотив каркаса аналогичен строению молибдатов трехвалентных элементов  $A_2(MoO_4)_3$  ( $A=Al, Fe, Sc, In$ )<sup>1</sup>.

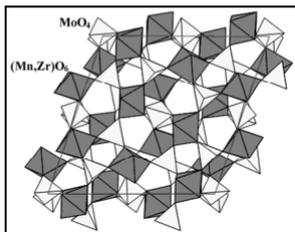


Рис. 1. Проекция структуры  $MnZr(MoO_4)_3$  на плоскости  $ac$

Рентгенофазовым методом и ИК-спектроскопией выявлено, что  $MRMo_3O_{12}$  ( $M=Mn, Mg$ ;  $R=Zr, Hf$ ) составляют серию изоструктурных соединений. В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек для этих фаз.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики двойных молибдатов  $MRMo_3O_{12}$  ( $M=Mn, Mg$ ;  $R=Zr, Hf$ ) (пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $Z=8$ )

Соединение	Параметры решетки				$V, \text{Å}^3$	$d_{\text{выч.}}, \text{Г/см}^3$
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$		
$MnZrMo_3O_{12}$	9.6296(1)	13.3058(1)	9.5187(1)	90.121(1)	1219.62	6.82
$MgZrMo_3O_{12}$	9.5910(1)	13.1945(1)	9.5057(1)	90.035(1)	1202.94	6.57
$MnHfMo_3O_{12}$	9.6052(1)	13.2634(2)	9.4556(2)	89.882(2)	1204.32	7.87
$MgHfMo_3O_{12}$	9.5810(3)	13.1726(3)	9.4955(3)	89.987(3)	1198.39	7.57

ЛИТЕРАТУРА

1. Evans J.S.O., Mary T.A. International Journal of Inorganic Materials, 2000, **2**, 143.

**НОВЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ТОКСИКАНТОВ****Пакалова Е.В., Шакирова В.В., Типишова А.Е.**

*Астраханский государственный университет, 414056, г. Астрахань,  
ул. Татищева, 20-а  
e-mail: svv\_2004@mail.ru*

Работа посвящена использованию глин Астраханской области, а также установлению соответствующего физико-химического базиса, с целью решения ряда экологических проблем, связанных с очисткой природных и сточных вод от токсикантов.

Получен новый сорбент, путем модифицирования глин Астраханской области. Были изучены физико-химические и адсорбционно-структурные характеристики полученного сорбента, проведен гидрoхимический анализ водных вытяжек из сорбента и определены органолептические показатели, проанализировано содержания неорганических примесей в водной вытяжке, а также оценена миграция металлов, влияющих на органолептические свойства воды.

Изучена возможность использования основных характеристик сорбента для удаления из воды ионов кадмия, свинца, а также фенолов и дизельного топлива. Установлены условия сорбции, произведен расчет термодинамических и кинетических характеристик, констант сорбции, определена величина предельной сорбции по отношению к вышеперечисленным токсикантам.

Исследования, проведенные по изучению сорбционных качеств модифицированных глин Астраханской области свидетельствуют о том, что предложенный сорбент достаточно эффективен и может быть использован в экологических и технологических целях.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Шакирова В.В., Пакалова Е.В. Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии. Мат. IV Междун. конф. – Астрахань. – 2011. С. 177 – 179.
2. Шакирова В.В., Климова А.А., Чернова Ю.А. Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии. Мат. IV Междун. конф. – Астрахань. – 2011. С. 180 – 183.
3. Шакирова В.В., Типишова А.Е. Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии. Мат. IV Междун. конф. – Астрахань. – 2010. С. 65 – 68.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ УЗКИХ ФРАКЦИЙ ЦЕНОСФЕР НА ГЕЛИЕВУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

**Панкова М.В.,<sup>а,б</sup> Фоменко Е.В.,<sup>б</sup> Михайлова О.А.,<sup>б</sup> Аншиц Н.Н.,<sup>а,б</sup>**

**Соловьев Л.А.,<sup>б</sup> Аншиц А.Г.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»,  
660041, Красноярск, пр. Свободный 79  
e-mail: pankovamv@mail.ru

<sup>б</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН,  
660049, Красноярск, ул. К. Маркса 42

Ценосферы, или алюмосиликатные полые микросферы, являются одним из микросферических компонентов летучих зол алюмокремнистого типа. Формирование ценосфер происходит в результате термохимических превращений минеральных включений угля в процессе его сжигания. Гранулометрический, химический и фазовый составы ценосфер зависят от множества параметров: состава исходного угля, типа используемых топок, режима охлаждения капель расплава, в связи с чем, концентраты ценосфер представляют собой неоднородную смесь, что является серьезным технологическим ограничением их полномасштабной переработки.

Выделение из концентратов узких фракций неперфорированных ценосфер определенных состава, морфологии, толщины и пористости стеклокристаллической оболочки, а также установление взаимосвязи «состав–морфология–структура–свойства» позволяют рассматривать их как сырье для получения современных функциональных материалов с прогнозируемыми свойствами, в том числе диффузионных мембран для выделения гелия.

Из концентратов ценосфер, полученных от сжигания углей Кузнецкого и Экибастузского бассейнов, с использованием технологических стадий гидродинамического разделения по плотности, магнитной, гранулометрической сепарации и аэродинамической классификации выделены узкие фракции неперфорированных ценосфер в интервале содержания  $Al_2O_3$  20-38 мас. %. Каждая фракция охарактеризована набором параметров, включающим насыпную плотность, распределение по размерам, средний диаметр глобул, толщину оболочки, химический и фазовый составы, содержание глобул определенного морфологического типа.

В докладе рассматривается взаимосвязь состава, морфологии, структуры и диффузионных свойств узких фракций ценосфер в указанном диапазоне изменения их состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН, Междисциплинарный интеграционный проект № 12.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИИ НА ВЯЛО-УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТИЧНЫХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Панов С.Ю., Чижова Л.А., Панов Ю.Т.

*Владимирский государственный университет  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (ВлГУ),  
600000, Владимир, Горького, 87,  
e-mail: tpp\_vlgu@mail.ru*

В настоящее время все больший интерес представляют пены с высоким поглощением энергии, известные как «пены с медленным возвратом» или вяло-упругие. Принципиальное отличие вяло-упругой пены от эластичной заключается в том, что она обладает «эффектом памяти», которая вызывает медленное восстановление формы после деформации образца. Основные потребители этих материалов – медицина, автомобиле - авиастроение, которые предъявляют целый комплекс требований к свойствам пен.

Целью данной работы являлось изучение влияния компонентов полиуретановой композиции на два основных фактора, характеризующих вяло-упругость: отскок по шарiku и время восстановления.

Было установлено, что во всех использованных композициях в полиэфирном компоненте (компонент А) присутствуют высокомолекулярные полиэфиры на основе окиси этилена и окиси пропилена. Наличие полиэфира на основе окиси этилена приводит к появлению у пенопласта вяло-упругих свойств, при этом происходит значительное снижение механических показателей. Показано, что введение в систему швивающих агентов (низкомолекулярных полиэфиров с функциональностью  $>3$ ) приводит не только к значительному повышению механических свойств, но и значительно повышает вяло-упругие свойства образцов.

Методами *ДСК* и ИК- спектроскопии показано, что проявление вяло-упругих свойств возможно лишь в том случае, когда в микроструктуре пены отсутствуют крупные ассоциаты полимочевин (полимочевинные мячики). Установлено, что наличие в системе более гидрофильного полиэфира на основе окиси этилена затрудняет образование ассоциатов полимочевин.

Используя метод математического моделирования, разработан алгоритм нахождения оптимального состава, обеспечивающий заданные значения показателей качества (свойств пенополиуретанов) для каждого заданного параметра.

С использованием предложенного алгоритма разработаны конкретные рецептуры полиэфирных компонентов, с использованием которых выпущены опытно-промышленные партии изделий с заданными эксплуатационными свойствами.

## ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ МЕРКАПТИДА СЕРЕБРА ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ

**Пахомов П.М.<sup>1</sup>, Хижняк С.Д.<sup>1</sup>, Овчинников М.М.<sup>2</sup>, Комаров П.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Тверской государственный университет, 170002 Тверь, Садовый пер. 35,  
e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

<sup>2</sup>Тверская государственная медицинская академия, 170642 Тверь,  
ул. Советская 4

Авторами получена и исследована новая гелеобразующая система на основе водного раствора L-цистеина и нитрата серебра. Характерной ее особенностью является низкое содержание растворенных веществ (~0,01%), высокое антимикробное действие, способность к регулированию клеточного деления и неплохая совместимость со многими биологически активными веществами.

Проведение комплексных исследований указанной системы показало, что при смешивании исходных растворов L-цистеина и нитрата серебра образуются молекулы меркаптида серебра (МС), которые, в силу полярного строения, участвуют в процессах самосборки. Установлено, что молекулы МС могут формировать линейные супрамолекулярные цепи вида  $[-Ag-S(Cys)-]_n$  с относительно небольшой энергией взаимодействия (~20 ккал/моль). Процесс формирования таких цепей протекает в узкой концентрационной области исходных компонентов при условии некоторого избытка ионов  $Ag^+$  и в зависимости от температуры среды (15-40 °С) может составлять от нескольких минут до нескольких часов.

Дальнейший процесс гелеобразования системы может инициироваться путем дополнительного введения в раствор определенных анионов, которые участвуют в связывании между собой цепей из молекул МС и формировании пространственной геле-сетки. В зависимости от концентрации исходных веществ, а также типа и концентрации анионов существенно изменяются строение и свойства гидрогеля. Моделью гидрогеля при столь малой концентрации растворенных веществ является перколяционная структура, состоящая из фрактальных кластеров, которые представляют рыхлые клубки супрамолекулярных цепочек, связанные анионами. Связь же между кластерами осуществляется с помощью слабых невалентных связей.

Изучаемые растворы и гели могут быть с успехом использованы для создания целого класса новых фармакологических препаратов, обладающих бактерицидной, фунгицидной, противовоспалительной и противоопухоловой активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2009-2011 г., грант № 2.1.1/10767.

## СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА (Ti,W)C

**Пельц А.А., Николаенко И.В., Швейкин Г.П.**

*ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская 91,  
nikolaenko@ihim.uran.ru*

В производстве вольфрамowych твердых сплавов титан используют в качестве легирующей добавки для повышения теплостойкости, твердости, предела прочности и особенно износостойкости материала. Определенным сочетанием легирующих добавок добиваются увеличения коррозионной стойкости и торможения роста зерна карбида вольфрама. Введением титана можно повысить теплостойкость вольфрамового сплава с 800°C до 1000°C. Высокая твердость достигается за счет образования твердого раствора (Ti,W)C, который имеет более высокую твердость, чем WC. Это связано с тем, что карбид вольфрама частично растворяется в карбиде титана и структура карбидной фазы зависит от соотношения WC и TiC в шихте<sup>1</sup>.

Целью данной работы являлось получение ультрадисперсного порошка карбида вольфрама легированного титаном путем жидкофазного осаждения и низкотемпературной обработки в микроволновой муфельной печи. Осаждение проводили на инертном носителе (саже) для снижения роста и агломерации частиц осадка. Исходный прекурсор для синтеза твердого раствора (Ti,W)C представлял собой механическую смесь вольфрамовой кислоты моноклинной модификации, аморфного гидроксида титана и сажи. Средний размер частиц составлял ~150 нм, удельная поверхность 47,50 м<sup>2</sup>/г.

Проводили восстановление в микроволновой муфельной печи в диапазоне температур 900 -1100°C со скоростью нагрева 10° в минуту и выдержкой 60 минут. Был получен ультрадисперсный порошок твердого раствора (Ti,W)C со средним размером частиц ~500 нм и удельной поверхностью 4,50 м<sup>2</sup>/г. Для сравнения было проведено восстановление прекурсора в вакуумной печи и в токе водорода.

Аттестацию образцов проводили при помощи рентгенофазового, рентгеноспектрального и химического методов анализов. Структуру изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM – 6390LA. Удельную поверхность определяли по стандартной методике путем адсорбции аргона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Клячко Л.И., Фальковский В.А., Хохлов А.М. Твердые сплавы на основе карбида вольфрама с тонкодисперсной структурой: Обзор. – М.: Руда и металлы 1999. – 48 с.

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА НЕОТВЕРЖДАЕМЫХ ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА

**Перова М.С., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.**

*Казанский государственный технологический университет, 420029,  
Казань, ул. Карла Маркса 72, perova\_mariya@list.ru*

Нефтеполимерные смолы (НПС) и асфальтено-смолистые вещества (АСВ) часто используют в качестве технологических добавок при производстве резино-технических изделий. Наряду с улучшением технологических свойств эластомерных композиций, они придают ряд специфических свойств резинам – повышают прочность, теплостойкость, придают влагостойкость, монолитность изделиям и другие свойства [1, 2].

Было изучено влияние АСВ (битум 90/10, 70/30, рубракс) и НПС (С200S, R1100S) на физико-механические, адгезионные и реологические свойства неотверждаемых композиций на основе бутилкаучука (БК). В результате проведенных исследований, было установлено, что композиции с нефтеполимерными смолами не уступают по физико-механическим и реологическим показателям композициям с АСВ. Нужно отметить, что при использовании битумов хоть и наблюдаются высокие значения адгезионной прочности, характер разрыва остается адгезионным. При введении в композицию НПС адгезионная прочность композиций остается на том же уровне, что и с битумами, но характер разрыва уже при 10 мас.ч. становится когезионным. По реологическим характеристикам НПС существенно сильнее снижает эффективную вязкость по сравнению с битумами, следовательно, перерабатываемость таких композиций будет значительно лучше. Следует учитывать, что с течением времени битумы в атмосферных условиях старятся, что обусловлено улетучиванием низкомолекулярных фракций (мальтеновых), в результате чего материал охрупчивается. Это приводит к ухудшению свойств композиций содержащих их. В отличие от битумов НПС с учетом их природы существенно стабильнее, что обеспечивает эксплуатационную стабильность композиций с их использованием.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Донцов, А.А. Каучук–олигомерные композиции в производстве резиновых изделий / А.А. Донцов, А.А. Канаузова, Т.В. Литвинова. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
2. Думский, К.Э. Масла-мягчители и пластификаторы, церезино-восковые продукты и смоляные агенты: состояние производства и новые возможности / К.Э. Думский, Ю.В. Гаитов, О.И. Солецкий, С.Ю. Думский, Т.В. Дочкина // Каучук и резина. – 2008. – №6 – С. 4-6.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ МОНО- И БИС- ОКСАЗОЛОНОВ

**Петров С.А., Дистанов В.Б., Белобров А.Г., Лысова И.В.**

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» 61002, Харьков, ул. Фрунзе 21  
e-mail: petrow85@list.ru*

Оксазол-5-оны нашли применение в качестве термоиндикаторов для визуальной и фотографической регистрации температур на ограниченных участках поверхности, а так же для определения температурных градиентов на больших участках в статическом и динамическом режимах, люминесцентной дефектоскопии электровакуумных приборов и получения люминесцентных меченых песков. Соединения с двумя оксазолоновыми циклами, включёнными в единую цепь сопряжённых связей, обладающие интенсивной жёлто-зелёной и более длинноволновой люминесценцией, предложены как красители для полиэфирных волокон. Во многих случаях оксазолонны используются в качестве исходных и промежуточных продуктов в синтезе аминокислот и пептидов. Они часто служат исходными веществами для получения арилуксусных кислот, которые в свою очередь, применяются в синтезе разных анальгетиков и других лекарственных веществ. Среди оксазол-5-онов найдены вещества, которые обладают интенсивной люминесценцией в достаточно широком диапазоне.

С целью поиска эффективных органических люминофоров и эффективных биологически активных веществ нами получены новые производные моно- и бис-оксазол-5-она с diaзепиновым циклом.

Полученные производные обладают интенсивной люминесценцией в жёлто-зелёной области спектра. Структура полученных соединений подтверждена результатами УФ- и ПМР-спектроскопии. Степень чистоты полученных соединений и ход протекания реакции контролировались при помощи тонкослойной хроматографии. При помощи компьютерной программы PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) были рассчитаны биологические активности производных оксазолонов.

По результатам спектрально-люминесцентных исследований определена некоторая закономерность люминесцентных свойств синтезированных соединений от их структуры. Благодаря этим данным открывается перспектива дальнейшего исследования полученных соединений.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ p, d-МЕТАЛЛОВ

**Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Винокуров А.В.**

*Казанский государственный технологический университет,  
420015, Казань, К.Маркса 68, e-mail: katrin-vv@mail.ru*

Синтез наноразмерных оксидов ряда p, d-металлов -  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO_2$  - имеет практическое значение в связи с их использованием в качестве прекурсоров керамических материалов, наполнителей полимерных материалов, катализаторов [1-2]. «Мокрый путь» с использованием химических процессов представляется предпочтительным, поскольку он позволяет получить фазооднородные объекты с заданным распределением размеров частиц, а также регулируемым химическим составом без существенных энергетических затрат и сложного оборудования. Одним из направлений исследований является разработка электрохимических способов синтеза наноразмерных оксидов [3], обладающих возможностью управления процессом и, следовательно параметрами дисперсных систем.

Оптимальным представляется проведение синтеза в коаксиальном бездиафрагменном электролизере, который обеспечивает равномерное распределение электрического поля и перемешивание. В данном электролизере имеет место электрофоретическое перемещение наноразмерных частиц, образующихся в результате реакции в электрическом поле в присутствии ПАВ. Возможно также использование переменного электрического поля, при этом электролизер ведет себя как униполярный электрический элемент.

Изменение параметров процесса – плотности катодного тока, концентрации и анионного состава электролита, природы ПАВ, позволяет регулировать фазовый состав и, в конечном итоге получать наноразмерные монофазные системы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Aisheng Huang, Jürgen Caro *J. of Crystal Growth*, 2010, **312**, 947.
2. Hongyan Li, Yan Yan, Bin Liu, Wei Chen and Shoutian Chen *Powder Technology*, 2007, **178**, 203.
3. Dresvyannikov A. F., Petrova E.V., Tsyganova M. A. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **84**, 642.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-(CaO, Na}_2\text{O)}$

Петровская Т.С.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634059, Томск, проспект Ленина 30, e-mail: pts@tpu.ru*

В настоящей работе изучены возможность и закономерности получения тонких пленок и дисперсий в оксидных системах:  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  золь-гель методом.

Физико-химические процессы, проходящие при формировании оксидных систем, исследованы последовательно в три этапа: (1) путем измерения вязкости исходных растворов при их старении; (2) путем измерения толщины, показателя преломления, ИК-спектрометрии, атомно-силовой микроскопии полученных пленок; (3) комплексного термического анализа, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии дисперсных образцов (ксерогелей).

Установлено, что по сравнению с двухкомпонентными системами увеличение концентрации фосфорной кислоты, кальцийсодержащего компонента и введение натрийсодержащего компонента активизирует процессы гидролиза и поликонденсации в трех- и четырехкомпонентных системах. Определены рабочие интервалы вязкости для получения пленок функционального назначения и получены пленки на подложках различной природы.

Сложные физико-химические процессы протекают в дисперсных продуктах при их нагревании от комнатной температуры до 1200 °С. Первая группа процессов обусловлена удалением физически и химически связанной воды. Вторая - сгоранием спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, разложением продуктов гидролиза и поликонденсации. Третья - химическими и структурными преобразованиями, что сопровождается образованием кристаллических фаз, природа и размер которых определяется исходным составом.

В процессе термообработки происходит упорядочение наноразмерной структуры материала с последующей кристаллизацией. Конечными продуктами при термообработке поликомпонентных составов являются гидроксилapatит, хлорapatит, волластонит, кремнезем в форме кристобалита.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Петровская Т.С., Козик В.В., Борило Л.П. Формирование тонких пленок в силикофосфатной системе. *Известия Томского политехнического университета. Серия Химия*, 2010, **3**, Т. 317, 23.

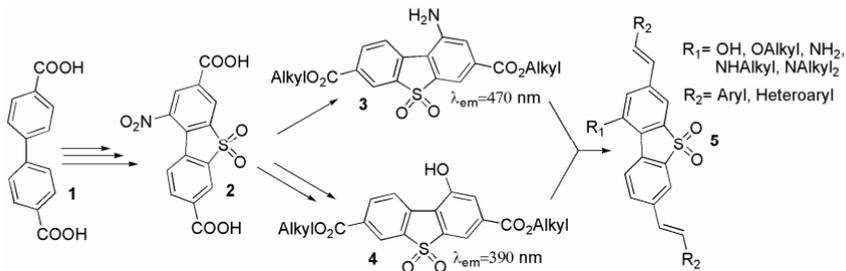
## СОЛЬВАТОХРОМНЫЕ КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ДИБЕНЗОТИОФЕН-5,5-ДИОНА

Петушок В.Г., Ольховик В.К.

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
220141, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 36, e-mail: slavol@ichnm.basnet.by*

Возможность создания экспресс методов определения полярности растворителей и колориметрических хемосенсоров для нестабильных химических соединений побуждает исследователей искать новые сольвадохромные органические красители, подавляющее большинство из которых относится к красителям с переносом заряда<sup>1,2</sup>. Кроме того, эти соединения находят применение как фото- и электроактивные материалы в лазерах, сенсорах, солнечных элементах, органических светодиодах и др.<sup>3-5</sup>.

Осуществлен синтез новых производных дибензотиофен-5,5-диона проявляющих сильный сольвадохромный эффект. Обнаружено, что введение в молекулу дибензотиофен-5,5-дион-3,7-дикарбоновой кислоты электронодонорного заместителя в положение С1 приводит к резкому росту интенсивности люминесценции.



Кроме того, в соединениях с гидроксильной группой в положении С1 с ростом полярности растворителя проявляется сильный батохромный сдвиг в спектре люминесценции. Максимум флуоресценции для соединения **4**, при переходе от неполярного толуола к диметилформамиду, смещается с 390 нм до 541 нм. На основе 1-гидрокси- и 1-аминопроизводных **3**, **4** получен большой набор линейных полисопряженных соединений общей формулы **5** люминесцирующих в широком спектральном диапазоне.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Bamfield P. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry; 2001.
2. Janzen M.C., Ponder J.B., et al. Analytical Chemistry 2006, **78**, 3591.
3. Anthonov V.S., Hohla K.L. Applied Physics B 1983;B32, 9.
4. Sansregret J, Drake J.M., Thomas WRL, et al. Applied Optics 1983; **22**, 573.
5. Zhang X.H., Chen B.J., Lin X.Q., et al. Chemistry of Materials 2001, **13**, 1565.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРЕКУРСОРОВ НА ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ $ZrO_2$

**Пещерова Н.А.,<sup>а,б</sup> Горбань О.А.,<sup>б</sup> Радченко Ф.С.,<sup>в</sup> Носолев И.К.,<sup>б</sup> Глазунова В.А.,<sup>б</sup> Волкова Г.К.,<sup>б</sup> Константинова Т.Е.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Донецкий национальный университет, 83001, г. Донецк, ул. Университетская, 24, e-mail: pescherova@mail.ru

<sup>б</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина НАН Украины, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72, e-mail: matscidep@aim.com

<sup>в</sup>Волгоградский государственный технический университет 400131, Волгоград, пр. Ленина, 28, e-mail: radchenko@vstu.ru

Нанопорошок диоксида циркония является одним из широко востребованных материалов в настоящее время. Интерес к данному материалу вызван наличием у него определенных свойств, которые во многом зависят от способа его получения и природы прекурсоров. В работе методами ДСК, РСА и ИК спектроскопии детально изучено влияния природы прекурсоров на полиморфные превращения нанопорошков  $ZrO_2$ , полученных методом химического осаждения. Для синтеза использованы растворы оксохлоридной и оксонитратной солей, как осадители использованы основания разной основности – аммиак и гидразин гидрат. По данным фотонной корреляционной спектроскопии установлено, что влияние природы аниона соли, главным образом отражается на структуре диффузного слоя коллоидной частицы соли циркония и проявляется в степени упорядоченности диффузного слоя, который увеличен в случае хлоридных ионов в сравнении с нитрат-ионами и может быть связан с изотропной геометрией хлорид-иона. Согласно данным ДСК, структура ксерогеля генетически наследует изменения, которые происходят в гидрогелях при варьировании параметров синтеза (типа соли, основности осадителя). Выявлено, что это определяет скорость дегидратации, состояние гидратной оболочки, пористость, величину удельной поверхности, морфологию и размер наночастиц ксерогеля и получаемых из него оксидов. Определено влияние природы прекурсоров на процессы кристаллизации и полиморфные превращения в однокомпонентной системе. Установлено, что температура фазового перехода аморфный – кристаллический диоксид циркония контролируется основностью осадителя, а температура прямого моноклинно – тетрагонального полиморфного превращения определяется типом аниона, тогда как обратный тетрагонально – моноклинный переход определяется основностью осадителя и типом аниона соли циркония. Показано, что наиболее стойкой к обратному тетрагонально – моноклинному переходу является система синтезированная по нитратной технологии в аммиачном растворе.

Работа выполнена при поддержке гранта ЦГНТП Украины «Нанотехнологии и наноматериалы».

## ПОЛУЧЕНИЕ ФОЛАТ-НАЦЕЛЕННЫХ СТЕРИЧЕСКИ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЛИПОСОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ «CLICK-CHEMISTRY»

**Пиманова Е.В., Колоскова О.О., Себякин Ю.Л.**

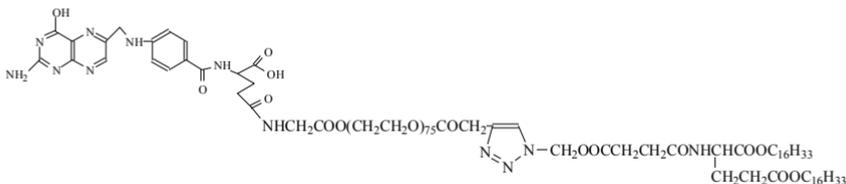
*Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского 86  
e-mail: c-221@yandex.ru*

Одной из важнейших задач любой терапии является доставка лекарственного вещества к намеченным клеточным и внутриклеточным целям при минимальном накоплении и воздействии в неспецифичных участках. Для решения этой задачи используются различные переносчики, наибольшее распространение получили липосомы.

Для увеличения эффективности действия липосомальных препаратов в экспериментах *in vivo* используется активное нацеливание, которое достигается присоединением к поверхности липосом «молекулярного адреса» — маркера, для связывания с которым клетка-мишень имеет соответствующие рецепторы.

Одним из таких маркеров может служить остаток фолиевой кислоты, поскольку фолатные рецепторы в больших количествах присутствуют на поверхности опухолевых клеток, кроме того, их становится больше на поздних стадиях развития заболевания.

Для создания фолат-нацеленного производного разработан новый оригинальный подход, основанный на принципах «click-chemistry». Это предоставляет уникальную возможность для быстрой и эффективной модификации поверхности уже сформированных и даже нагруженных терапевтическими агентами липосом. Синтезированное соединение представлено ниже.



Таким образом, в ходе проделанной работы сконструирована стерически стабилизированная фолат-нацеленная липосомальная форма доксорубицина путем модификации поверхности с использованием реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-04-01618).

**СТРУКТУРА, КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ  
И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**

**Подзорова А.С., Аксенова Т.В.**

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,  
620000 Екатеринбург, пр. Ленина 51  
e-mail: anastasiyapodzorova@yandex.ru

Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и физико-химических свойств частично замещенных по В-подрешетке кобальтитов бария  $\text{BaCO}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq y \leq 0.6$ ).

Образцы для исследования получали по стандартной керамической и глиcerin-нитратной технологиям. Для синтеза использовали  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе, с последующим медленным охлаждением оксидов до комнатной температуры. Аттестацию полученных оксидов осуществляли методом рентгеновской порошковой дифракции в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили методом Ритвелда.

По данным рентгеновской порошковой дифракции установлено, что  $\text{BaCoO}_{3-\delta}$  является гексагональной фазой со слоистой структурой (пр. гр.  $P63/mmc$ ), когда дифрактограммы однофазных оксидов  $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq y \leq 0.4$ ) были проиндексированы в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ )<sup>1</sup>. Показано, что увеличение содержания иттрия в  $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  приводит к монотонному увеличению параметров и объема ячеек, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов. За пределами области гомогенности образцы с  $0.4 < y \leq 0.6$  содержали твердый раствор  $\text{BaCo}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCoO}_{3-\delta}$  и  $\text{BaY}_2\text{O}_4$ .

Кислородная нестехиометрия ( $\delta$ ) твердых растворов  $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.1 \leq y \leq 0.4$ ) изучена термогравиметрически в температурном интервале 298 – 1273 К на воздухе.

Коэффициенты термического расширения (КТР) кобальтитов измерены на dilatометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298 – 1273 К на воздухе. Монотонный характер зависимостей  $\Delta L/L = f(T)$  свидетельствует об отсутствии фазовых переходов.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Lomakov M.V., Istomin S.Ya., Abakumov A.M., Tendeloo G., Antipov E.V. Synthesis and characterization of oxygen-deficient oxides  $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-y}$ ,  $x=0.15, 0.25$  and  $0.33$ , with the perovskite structure // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 1885-1889.

Работа при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В СИНТЕЗЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

**Поляков А.Ю., Соркина Т.А., Гольдт А.Е., Перминова И.В.,  
Гудилин Е.А.**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, д. 1,  
e-mail: a.yu.polyakov@gmail.com*

Наночастицы гидратированных оксидов железа являются перспективными материалами для различных биомедицинских и природоохранных технологий.<sup>1</sup> При этом важной задачей синтеза таких наночастиц является предотвращение агрегации, существенно уменьшающей преимущества наноразмерного состояния вещества. Одним из способов решения этой задачи является поверхностная модификация наночастиц органическими макромолекулами.

В настоящей работе был проведён направленный синтез наночастиц ферроксигита ( $\delta'$ -FeOOH) и лепидокрокита ( $\gamma$ -FeOOH) путём осаждения и окисления взвеси  $\text{Fe}(\text{OH})_n^{2-n} + \text{Fe}(\text{OH})_m^{3-m}$  непосредственно в водных растворах природных полиэлектролитов – гуминовых веществ (ГВ).

Исследования полученных образцов методами электронной микроскопии показали, что в присутствии ГВ формируются пластинчатые наночастицы ферроксигита с поперечными размерами 20-30 нм и толщиной до 3 нм, самопроизвольно инкапсулированные в макромолекулы природных полиэлектролитов. В то же время, отсутствие ГВ в реакционной смеси приводит к росту наночастиц до субмикронных размеров (поперечный размер 300-400 нм). Размерный эффект стабилизации наночастиц ферроксигита гуминовыми веществами также подтверждается результатами мёссбауэровской спектроскопии. В то же время, заметной стабилизации наночастиц лепидокрокита достигнуть не удалось – как в присутствии, так и в отсутствии ГВ были получены стержнеобразные частицы  $\gamma$ -FeOOH длиной до 300 нм и толщиной ~ 5 нм. По-видимому, описанные различия в эффективности стабилизации частиц различной морфологии связаны со специфичным соответствием параметров пустот между цепями гуминовых макролигандов пластинчатой форме наночастиц. Полученные данные открывают возможности разработки новых методик стабилизации наночастиц гидратированных оксидов железа с использованием природных полиэлектролитов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Cornell, U. Schwertmann. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

## $\alpha$ -ТЕРПИНЕН В РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА С АЛКИЛМЕТАКРИЛАТАМИ

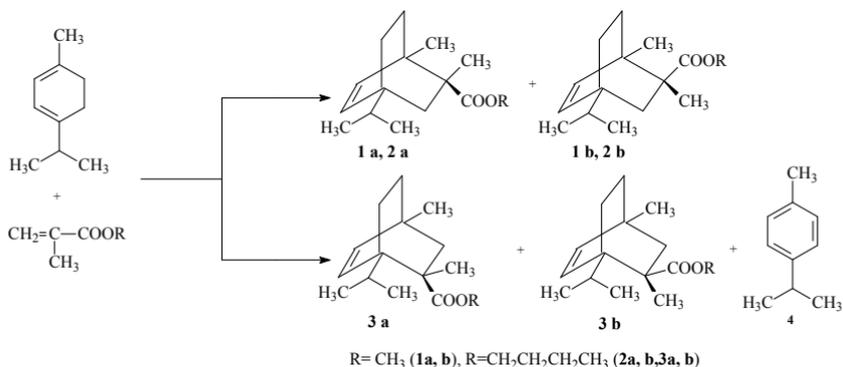
Пономарёва М.А.,<sup>a</sup> Самсонова З.П.,<sup>a</sup> Анисимова Н.А.,<sup>a</sup>  
**Кужаева А.А.,<sup>b</sup> Згонник П.В.<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный технический университет растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных 4

<sup>b</sup> Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова (технический университет), 199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2, e-mail:kaarlo@mail.ru

Нами впервые исследовано взаимодействие  $\alpha$ -терпинена с метил- и бутилметакрилатами. Производные бициклооктенов, полученные на основе  $\alpha$ -терпинена находят применение в синтезе каркасных полимеров<sup>1</sup> и биологически активных веществ.<sup>2</sup>

$\alpha$ -Терпинен реагировал с метакрилатами при кипячении в бензоле в течение 20 ч. с образованием региоизомерных и диастереомерных производных бицикло[2.2.2]-5-октена. Реакция с метилметакрилатом завершалась образованием *эндо*- и *экзо*-диастереомерных метил-1-изопропил-3,4-диметилбицикло[2.2.2]-5-октен-3-илкарбоксилатов (**1a,b**), тогда как из реакционной смеси  $\alpha$ -терпинена с бутилметакрилатом выделены пары региоизомерных бутил-1-изопропил-3,4-диметилбицикло[2.2.2]-5-октен-3(2)-илкарбоксилатов (**2a,b**; **3a,b**) и ароматического продукта *n*-цимола (**4**).



### ЛИТЕРАТУРА

1. Nakamura J., Numasawa S., Kenmochi H., Hori Y. Патент. US 2005/0032887 A1. Feb. 10, 2005.
2. Gitseler V.A., Steckhah E., Wiest O. // J. Org. Chem. 1991. V. 56. № 4. P. 1405.

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НОРБОРНЕНА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

**Попов Д.С., Маковецкий К.Л., Бермешев М.В., Финкельштейн Е.Ш.,  
Бутенко Т.А., Быков В.И.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Ленинский просп. 29, 119991, г. Москва, Россия.  
E-mail: dpopov@ips.ac.ru*

Аддитивные полимеры норборнена имеют очень жесткую цепь, что приводит к высокой температуре стеклования. Это исключает возможность их переработки обычными методами. По той же причине из них не удается получать хорошие пленки. Для уменьшения жесткости цепи в сополимеры необходимо вводить гибкие звенья, например, этиленовые.<sup>1-2</sup>

Позднее было показано, что в качестве гибкого звена можно использовать доступные мономеры винилового ряда.<sup>3</sup> Эти сополимеры представляют интерес в качестве матриц стабилизирующих полупроводниковые наночастицы, а также могут быть использованы для фото - и электролюминисцентных устройств (фотодиодов, гибких экранов, световых устройств с низким потреблением электроэнергии, преобразователей солнечной энергии и др).

В докладе приведены новые данные по двойной и тройной радикальной сополимеризации норборнена с дешевыми мономерами винилового ряда (*трет*-бутилакрилатом, метилакрилатом, акриловой кислоты и децилакрилатом). Были подобраны условия для получения сополимеров с высокими молекулярной массой и содержанием норборнена. Изучены механические свойства пленок, отлитых из полученных сополимеров. Также были проведены кинетические исследования на примере сополимеризации норборнен – метилакрилат.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Makovetskii K.L., Finkelshtein E.Sh., Bykov V.I., Bagdasaryan A.Kh., Goodall B.L., Benedict G.M. US Patent 5929181, 1999.
2. К.Л.Маковецкий, В.И.Быков, Е.Ш.Финкельштейн. // Кинетика и катализ, 2006, т. 47, № 2, с. 241-244.
3. Маковецкий К.Л., Финкельштейн Е. Ш., Быков В. И. Соплимеризация норборнена и его производных с виниловыми мономерами. Российская конференция “Современное состояние и тенденции развития металлоорганического катализа полимеризации олефинов”, Тезисы докладов, Черногловка, 2008, с. 38.

Работа осуществлялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК № 16.740.11.0338).

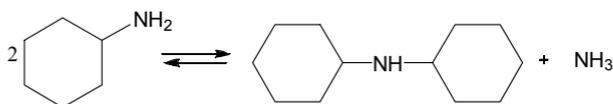
## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА ДИЦИКЛОГЕКСИЛАМИНА ИЗ ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНА НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ НТК-4

Попов Ю.В., Шишкин Е.В., Панчехин В.А., Златогорская М.К.

*Волгоградский государственный технический университет, 400131, Волгоград,  
проспект Ленина 28, e-mail: tons@vstu.ru*

Дициклогексиламин является важным продуктом органического синтеза. Применяется в качестве компонента антикоррозионных покрытий металлических изделий и компонента антикоррозионных присадок к топливам и маслам, а также как полупродукт в органическом синтезе [1].

Впервые исследована кинетика и равновесие реакции диспропорционирования циклогексилamina на катализаторе НТК-4.



Предварительными исследованиями было установлено, что в условиях проведения экспериментов реакция протекает в кинетической области. Исследование равновесия реакции показало, что в интервале температур 160-200°C константа равновесия не зависит от температуры и составляет  $K_p=1,65$ , что хорошо согласуется с литературными данными [2].

Наилучшие результаты при описании процесса дает кинетическое уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда вида:

$$r = \frac{k_{уст} \cdot b_{ЦГА} \cdot \left( P_{ЦГА}^2 - \frac{1}{K_p} P_{NH_3} \cdot P_{ДЦГА} \right)}{\left( 1 + b_{ЦГА} \cdot P_{ЦГА} + b_{ДЦГА} \cdot P_{ДЦГА} \right)}$$

Данному кинетическому уравнению соответствует механизм, состоящий во взаимодействии одной адсорбированной на поверхности катализатора молекулы циклогексилamina и второй молекулы, налетающей из объема.

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. S. Carswell and H. L. Morrill. Cyclohexylamine and Dicyclohexylamine properties and uses//Monsanto Chemical Company, St. Louis, Mo.1995.
2. J.osek pasek, Petr Kondelik, Paven Richter. Equilibrium conditions for amination of alcohols and carbonyl compounds// Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., Vol. 11, №.3, 1972.

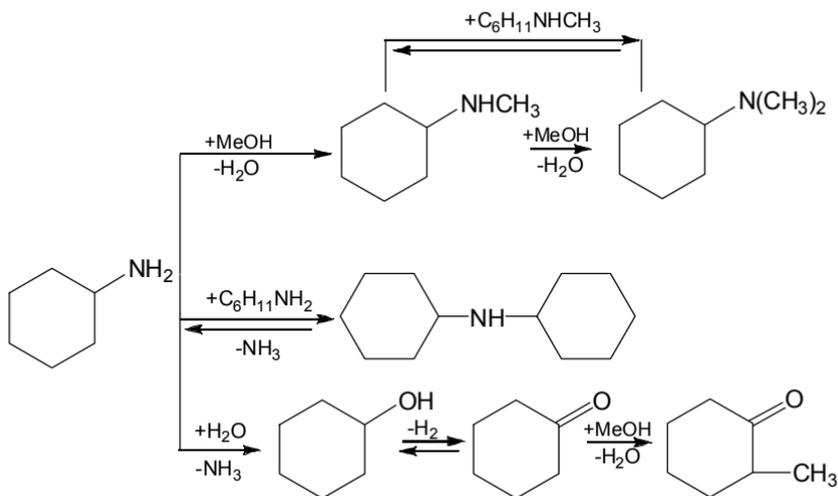
## ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОЦЕССА МЕТИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ НТК-4

Попов Ю.В., Шишкин Е.В., Панчехин В.А., Златогорская М.К.,  
Пуртов И.О.

*Волгоградский государственный технический университет,  
400131, Волгоград, проспект Ленина 28,  
e-mail: tons@vstu.ru*

N-метилциклогексиламин (N-МЦГА) применяется как компонент антикоррозионных присадок к топливам и маслам, компонент покрытий металлических изделий [1], а также используется как промежуточное вещество при синтезе лекарственного препарата «Бромгексин».

Нами впервые проведены исследования по синтезу N-МЦГА из циклогексилamina и метанола на медьсодержащем гетерогенном катализаторе НТК-4, используемом в промышленности для метилирования анилина в N-метиланилин [2]. Установлена химическая схема процесса:



### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. №1754985 Китай, МКИ С 23 С 22/60, Shen Zhichang. Metal surface passivant and its using method. Опубл. 05.04.2006. Приоритет 29.09.2004.
2. Способ получения N-метиланилина. Ю.Д. Батрин, М.К. Старовойтов, Ю.В. Попов, И.А. Новаков, С.Е. Латышова Патент РФ 2223258. Опубл. 2004.

## ЛАБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ОКСОВАНАДИЯ(IV) НА СКОРОСТЬ ХЕЛАТИРОВАНИЯ ИОНОВ ХРОМА(III) dtpa-АНИОНАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

**Попова Т.В., Щеглова Н.В., Ильина Ю.В.**

*Марийский государственный университет, 424001, г.Йошкар-Ола, пл.Ленина, 1,  
tvpopova@marsu.ru*

Изучение реакций комплексообразования хрома(III) в значительной степени усложнено инертностью гексааквакомплекса. Моно- и дигидрокси-гидролитические формы, образующиеся в растворе при понижении кислотности среды в интервале pH 3,0-4,5, являются более лабильными к процессам внутрисферного обмена лигандов<sup>1</sup>. Инициирование реакций замещения молекул воды в координационной сфере хрома(III) обычно проводят нагреванием растворов в течение 10-15 минут при температуре 90-95<sup>0</sup>С в присутствии гидрокарбонат-ионов<sup>2</sup>.

При изучении гетерометаллической dtpa-системы «хром(III)-оксованадий(IV)» был обнаружен лабилизирующий эффект влияния электрофильного ванадила(IV) на скорость хелатирования ионов хрома(III) dtpa-анионом. Молекула диэтилентриаминтетрауксусной кислоты (dtpa) за счет удачного сочетания и взаимного расположения кислотных и основных центров координации является весьма перспективным лигандом для получения наноразмерных и супрамолекулярных кластеров. Гетерометаллические dtpa-комплексы, образованные биогенными металлами, являются вполне адекватными моделями ферментов (нано-биообъектов), катализирующих разнообразные биохимические процессы.

Исследования проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-2000 в видимой области спектра в условиях широкого варьирования кислотности среды. При увеличении мольного соотношения «гетерометаллическая группа-dtpa» до 1:1,5 в интервале ΔpH 0,78-4,29 на длине волны 550 нм в течение 3 часов регистрируется полное связывание обоих катионов в dtpa-хелат с мольным соотношением 1:1:2. Скорость комплексообразования по сравнению с монометаллической системой Cr(III)- dtpa возрастает почти в 50 раз. Формирование термодинамически прочного гетеробиядерного комплекса  $[\text{VOCr}(\text{HL})_2]^{3-}$  ( $\lg\beta=25,75$ ), происходит через образование комплексных частиц состава  $[\text{VOCr}(\text{H}_2\text{L})_2]^{-}$  ( $\lg\beta=11,92$ ) и  $[\text{VOCr}(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})]^{2-}$  ( $\lg\beta=14,84$ ). Для одноядерных монопротонированных dtpa-комплексов  $[\text{VOHX}]^{2-}$  ( $\lambda_{\text{max}}=590$  нм) и  $[\text{CrHX}]$  ( $\lambda_{\text{max}}=540$  нм) рассчитанные  $\lg\beta$  соответственно равны 15,01 и 14,02.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Домрачева Т.М., Попова Т.В. *Координационная химия*, 1999, **25**, 198.
2. Ключковский С.П., Сабиров Д.Ш. *Вестник Башкирского университета*, 2008, **13**, 483.

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ

**Порозова С.Е., Кульметьева В.Б.**

*Научный центр порошкового материаловедения ГОУ ВПО «Пермский государственный технический университет», 614013, Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6, e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru*

Применение пористых материалов на основе диоксида циркония в настоящее время ограничено в основном фильтрацией растворов легированных сталей. Между тем такие материалы являются перспективными носителями каталитических композиций, проявляющими собственную активность, например, в реакции конверсии метана. При спекании пористых материалов на основе стабилизированного диоксида циркония, выделяется моноклинная модификация, содержание которой зависит от пористости. Влияние фазового состава поверхности на собственную активность носителя требует изучения.

Исследовали фазовый состав поверхности пористых материалов, полученных методами дублирования полимерной матрицы и термогелевого литья из нанодисперсных порошков стабилизированного оксидом иттрия, церия, титана и их смесями тетрагонального диоксида циркония. Порошки синтезировали в лабораторных условиях по зольгель методу из водно-этанольных растворов. Модификации диоксида циркония легко различимы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии).

Показано, что в процессе спекания на поверхности пористых материалов образуется моноклинная фаза, содержание которой зависит от количества и состава стабилизирующей добавки. Нанесение дополнительного количества стабилизатора из солевых растворов на поверхность с дальнейшей низкотемпературной обработкой позволяет существенно снизить содержание моноклинной фазы. При длительных выдержках пористого диоксида циркония в воде количество моноклинной фазы на поверхности также снижается. Установлено, что варьирование содержания моноклинной и тетрагональной фаз на поверхности высокопористых материалов и материалов с нано- и микропористостью доступно в достаточно широких пределах и позволяет получить серию материалов с различным содержанием моноклинной и тетрагональной фаз вплоть до полного перехода тетрагональной фазы в кубическую.

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ, проект 10-08-00765-а, и гранта Президента РФ, проект НШ-4239.2010.3.

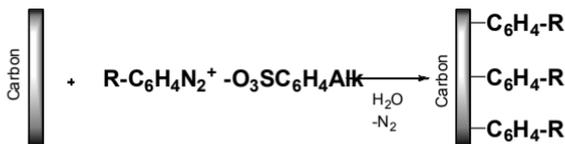
## ПОЛУЧЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИЙ НОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ С КАРБОНИЗИРОВАННЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

**Постников П.С., Трусова М.Е., Свитич Д.Ю., Кутонова К.В.,  
Сургутская Н.С., Филимонов В.Д.**

*Томский политехнический университет, г. Томск, пр-т Ленина, дом 30;  
postnikov@tpu.ru*

Нами получен новый тип солей диазония, арендиазоний алкилбензолсульфонаты ( $\text{ArN}_2^+ \text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{Alk}$ ,  $\text{Alk} = \text{Me}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  и др.) (АДБС), обладающих преимуществами перед известными ароматическими солями диазония - стабильностью, невзрывоопасностью, растворимостью, и высокой реакционной способностью [1].

Оказалось, что АДБС очень активны по отношению к макро- и наноразмерным поверхностям, реагируя по общей схеме: [2,3]



где  $\text{R} = -\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{Alk}$ ,  $\text{Hlg}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ , ПЭГ и др. Разработаны методы вторичной трансформации привитых к поверхностям органических функциональных групп (спейсеров) с целью закрепления на поверхности различных биомолекул.

Показаны возможности использования полученных макро- и наноразмерных материалов в различных областях – биосенсоры, МРТ-препараты, радиофармпрепараты и др.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Filimonov V.D., Trusova M.E. Postnikov P.S. et. al. // Org. Lett., 2008, 10, 3961-3964.
2. Постников П.С., Трусова М.Е., Филимонов В.Д. и др. // Российские нанотехнологии, 2010, 5, 15-16.
3. Филимонов В.Д, Постников П.С., Трусова М.Е. и др. // Патент 2405655 РФ, 2010.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 09-03-9919, ГК П1296, ГК П33, ГК 16.512.11.2127 и в содружестве с Институтом физики металлов УРО РАН и Институтом кардиологии ТНЦ СО РАМН, Сибирским государственным медицинским университетом РосЗДРАВА.

## ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА

**Постнова И.В.<sup>а</sup> Щипунов Ю.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Дальневосточный федеральный университет, 690950, Владивосток,  
Суханова 8, e-mail: ipost@chem.dvfu.ru

<sup>б</sup>Институт химии, Дальневосточное отделение Российской Академии наук,  
690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока 159.

Гидрогелевые материалы находят широкое применение в биотехнологии, биомедицине и фармакологии.<sup>1</sup> Желирование растворов альгината обычно основывается на формировании хелатных комплексов с катионами кальция. В настоящей работе наряду с традиционным подходом гидрогели получены также с помощью комплексобразования с противоположно заряженными полисахаридами и темплатного синтеза, в ходе которого образуется силикатная мезопористая матрица.<sup>2</sup>

*Гидрогели на основе альгината кальция.* Желирование проводится регулированием поступления катионов кальция в раствор альгината. Определены условия получения гомогенных гидрогелей и изучены их механические свойства в зависимости от концентраций компонентов. Метод применен для формирования макропористых материалов, которые могут найти применение в качестве имплантатов.

*Полиэлектролитные комплексы.* Желирование обусловлено электростатическими взаимодействиями альгината с катионными полисахаридами.<sup>1</sup> Изучена зависимость механических свойств гидрогелей от природы, структуры и состава полисахаридов. Установлено влияние блочной структуры альгинатов на формирование полиэлектролитных комплексов и свойств гидрогелей. Показано, что эффект обусловлен различной жесткостью-гибкостью блоков альгината.

*Гибридные альгинат-силикатные нанокomпозиты.* Они получают-ся методом темплатного синтеза введением прекурсора силиката тетраакис(2-гидроксипропан)ортосиликата в раствор альгината. Полисахарид выступал в качестве катализатора реакций гидролиза и конденсации. Силикат осаждался на макромолекулах, что приводило к желированию растворов.<sup>2</sup> Определены условия формирования гидрогелевых нанокomпозитов, исследована зависимость их свойств и мезопористой структуры от концентрации альгината и прекурсора и предложен механизм темплатного синтеза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Shchipunov Y. A., Postnova I. V. Water-soluble polyelectrolyte complexes of oppositely charged polysaccharides // Composite Interfaces. – 2009. – V. 16. – P. 251-279.
2. Shchipunov Yu. A., Karpenko T. Yu., Krekoten A. V., Postnova I. V. Gelling of otherwise nongelable polysaccharides // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – V. 287, Issue 2. – P. 373-378.

## НОВЫЙ ПОДХОД К УПРАВЛЕНИЮ ПРОЦЕССОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

**Почивалов К.В., Захаров А.Г., Мизеровский Л.Н.**

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Россия,  
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1, pkv@isc-ras.ru*

Проблема нестабильности физико-механических свойств, являющаяся следствием посткристаллизации некоторых полимерных композиций в процессе их хранения, является одной из существенных в производстве энергетических конденсированных систем.

Общепринятый подход к регулированию степени кристалличности полимеров основан на проведении их отжига при температурах, близких к температуре плавления, и последующей закалке. При этом температура и длительность процесса отжига никак не обосновывается, а фиксируемая в процессе закалки степень кристалличности полимера, как известно, далеко не всегда оказывается независимой от длительности его хранения при комнатной температуре. Причина экспериментально фиксируемой дополнительной кристаллизации (посткристаллизации), как следует из изложенной нами в работе<sup>1</sup> концепции, заключается в том, что при каждой температуре в ходе процесса охлаждения расплава полимера не достигается термомеханического равновесия, определяющего соотношение в нем аморфных и кристаллических областей.

В докладе излагается основная суть этой, основанной на представлении о частично кристаллическом полимере как метастабильной микрогетерогенной жидкости, обладающей сеткой межмолекулярных связей в виде кристаллитов, концепции; рассматриваются особенности механизма роста кристаллов полимера, протекающего в условиях их всестороннего растяжения; предлагается температурно-временной алгоритм процесса кристаллизации, обеспечивающий достижение за минимальное время квазистационарной степени кристалличности; приводятся подтверждающие справедливость нашей точки зрения относительно этого алгоритма экспериментальные данные, полученные для полиэтилена низкой плотности.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мизеровский Л. Н., Почивалов К. В., Афанасьева В. В. *Высокомолек. со-единения. А.* 2010. Т. 52. №10. С. 1715.

## ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА НА НАНОПОРИСТОМ СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ

**Прокопов С.В., Курбатова С.В.**

*Самарский государственный университет, кафедра физической химии и хроматографии, г. Самара, 443011 Ул.Акад.Павлова, 1, Факс 846-3345417,  
e-mail curbatsv@ssu.samara.ru*

Среди полимерных сорбентов особое место занимают материалы на основе сверхсшитого полистирола, который, благодаря совокупности уникальных механических и структурных характеристик, совместимости с большинством водных и водно-органических элюентов в широком интервале рН и слабой подверженность набуханию является весьма перспективной неподвижной фазой для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Проведенное исследование посвящено изучению особенностей механизма хроматографического удерживания сложных органических соединений полимерными сорбентами на основе сверхсшитого полистирола (ССПС)\* по сравнению с их удерживанием октадецилсиликагелем (С18) на примере амидразонов и триазолов ряда адамантана.

Установлено, что абсолютные значения энергетических характеристик сорбции адамантиламидразонов и триазолов для ССПС оказываются существенно выше, чем для С18 прежде всего из-за большой кажущейся площади внутренней поверхности полистирола и его высокой сорбционной емкости. Высказано предположение о существенной роли  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий в удерживании азотпроизводных адамантана, приводящих к образованию лабильных комплексов с переносом заряда.

Показано, что увеличение хроматографического удерживания ряда соединений с высокими дипольными моментами по сравнению с их менее полярными структурными аналогами может быть обусловлено возрастанием роли индукционных взаимодействий между молекулами сорбатов и ароматическими фрагментами ССПС. Этот факт, вероятно, связан с более высокой подвижностью и поляризуемостью  $\pi$ -электронных систем ССПС по сравнению с  $\sigma$ -электронами алкильных радикалов октадецилсиликагеля.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Davankov V., Tsyurupa M., Ilyin M., Pavlova L. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 965. P. 65.

\* Хроматографические колонки со сверхсшитым полистиролом изготовлены в ИНЭОС РАН и любезно предоставлены для исследований проф. В.А. Даванковым.

Работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

**КОМПЛЕКСЫ РЗЭ - ИНГИБИТОРЫ ФИБРИНОЛИЗА****Проскурина Е.М.,<sup>а</sup> Лебедева Е.Н.,<sup>б</sup> Туляков Н.Ю.,<sup>а</sup> Лоскутов А.И.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>МГТУ «Станкин», 127055, Москва, Вадковский пер.3а,  
e-mail: ruthenium444@mail.ru

<sup>б</sup>МГАТХТ им.М.В.Ломоносова, 119571, проспект Вернадского 86.

Соединения редкоземельных элементов способны вызывать гипокоагуляцию. Полимерные материалы, содержащие комплексы РЗЭ, проявляют тромборезистентные свойства.<sup>1</sup>

Комплексы РЗЭ с аминокaproновыми кислотами вводились в 30% стабилизированный латекс. Антикоагулянтный эффект наблюдался у соединений лантана с альфа-аминокaproновой кислотой и у соединений неодима и самария с эпсилон-аминокaproновой кислотой.

Пленки соединений РЗЭ с аминокaproновыми кислотами с растворами карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) изучались методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Анализ поверхности материалов на основе соединений РЗЭ производили с помощью СТМ «Умка» с разрешением 0,02 нм. В качестве подложек использовали поверхности поликристаллических пленок золота, нанесенных термическим напылением в вакууме на слюду. Полученные СТМ-изображения математически обрабатывали с помощью программного обеспечения «Scan Master».<sup>2</sup>

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Чазов Е.И., Лакин К.М. Антикоагулянты и фибринолитические средства.- М.: Медицина, 1977.- 159с.
2. Лоскутов А.И., Урюпина О.Я., Высоцкий В.В., Ролдугин В.И.- Коллоидный журнал, 2009, Т.71, № 5, с.652-656.

## ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В УСЛОВИЯХ ЭВП И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

**Пустовалов А.В., Яворовский Н.А., Журавков С.П.**

*Институт физики высоких технологий, лаб №12, 634028, Томск,  
пр. Ленина 2а см11г, e-mail: jahivolt@mail.tomsknet.ru*

Одним из перспективных методов получения нанопорошков является метод электрического взрыва проводников (ЭВП).<sup>1</sup> Используя данный метод можно получать как чистые металлические нанопорошки, так и порошки различных химических соединений. В данной работе изучены свойства нанопорошков полученных электрическим взрывом алюминиевой проволоки при добавлении во взрывную камеру контролируемого количества кислорода.<sup>2</sup>

На рис. 1 приведены зависимости площади удельной поверхности ( $S$ ) и содержание металлического алюминия ( $Al^0$ ) от количества добавляемого кислорода.

Изучались такие характеристики полученных образцов, как форма частиц, фазовый состав, распределение частиц по размерам, химическая активность, температура и скорость горения.

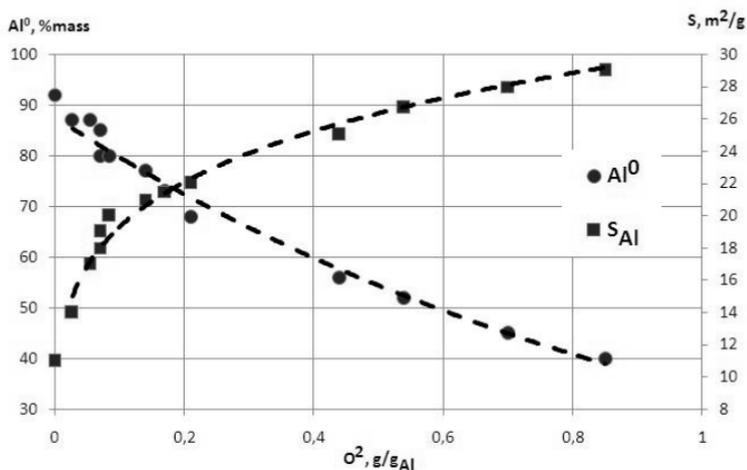


Рис. 1. Зависимость свойств нанопорошка Al от количества добавляемого кислорода

### ЛИТЕРАТУРА

1. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва. Известия Вузов «Физика», 1994г, № 4. с. 114-136.
2. Котов Ю.А., Бекетов И.В., Медведев А.И., Тимошкина О.Р. Получения наночастиц алюминия в оксидной оболочке. Российские нанотехнологий, том 4, №5, 2009г, с. 126-130.

## БЛОКИРОВАНИЕ ПОЛИИЗОЦИАНАТА В ПРИСУТСТВИИ АППРЕТИРУЮЩИХ АГЕНТОВ

**Пучков А.Ф., Каблов В.Ф., Козлова О.В.**

*Волжский политехнический институт (филиал) Государственного  
образовательного учреждения высшего профессионального образования  
«Волгоградский государственный технический университет».  
404121. Россия. Волжский. Ул. Энгельса 42а. E-mail: olka2488@mail.ru*

В работе исследуется возможность блокирования полиизоцианата в присутствии аппреторирующих агентов (в случае полиамидного и полиэфирного волокон - это адипиновая и терефталевая кислоты<sup>1</sup>) в зависимости от температурно-временных условий процесса. Содержание кислот при блокировании определялось исходя из жизнеспособности системы и результативности аппретирования, которое может быть выражено в повышении прочности связи резина-волокно. Оказалось, что небольших количеств кислот (около 0,3 % масс.) вполне достаточно, чтобы сохранить необходимую жизнеспособность и повысить прочность резинокордных образцов.

Проведение синтеза при относительно низких температурах (70-80°C) обеспечивает получение линейного блокированного полиизоцианата, характеризующегося большей функциональностью по сравнению со сшитыми продуктами, полученными в расплаве при высоких температурах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пучков А.Ф., Каблов В.Ф., Козлова О.В. Блокирующие агенты полиизоцианата, повышающие средство модификатора с волокнообразующим полимером // Проблемы шин и резинокордных композитов: сб. тр. 21 симпозиума, 11-15 октября 2010 г. / ООО «Научно-технический центр «НИИШП». - Москва, 2010. - С. 120-123.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В РАСПЛАВЕ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА

Пучков А.Ф., Лапин С.В.

*Волжский политехнический институт (филиал)*

*Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Волгоградский государственный технический университет».*

*404121, Россия, Волжский. Ул. Энгельса 42а. E-mail: lapinsv88@mail.ru*

Полимеризация с раскрытием связи в соединении В=О начинается после того, как в расплаве  $\epsilon$ -капролактама образуется его комплекс с метаборной кислотой. Рост полимерной цепи происходит в клатратных комплексах, каналы которых формируются благодаря свойственной  $\epsilon$ -капролактаму высокой конформационной способности.

В температурном интервале 120–125°C полимер представляет собой высоковязкую однородную жидкость, которая при нормальных условиях превращается в твердый продукт. Подобные клатраты весьма удобны при использовании их в эластомерных композициях и в большей степени улучшают свойства последних, чем исходные компоненты, введенные в эластомер обычным способом.

Этому может способствовать прививка полученного полимера к макромолекулам каучука.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пучков А.Ф., Лапин С.В., Туренко С.В. Влияние борсодержащих соединений в композициях с блокированными полиизоцианатами на адгезионные свойства металлокордных композиций. // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: сб. тр. XVI международной научно – практической конференции, 24-28 мая 2010 г. / ООО «Научно-технический центр «НИИШП». - Москва, 2010. - С.104 – 105.

**ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ  
ε-КАПРОЛАКТАМА СО СТРУКТУРИРУЮЩИМИ  
АГЕНТАМИ ФТОРКАУЧУКОВ****Пучков А.Ф.<sup>а</sup>, Новопольцева О.М.<sup>а</sup>, Каблов В.Ф.<sup>а</sup>, Куцов А.Н.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ, 404121,  
Волгоградская область, Волжский, ул.Энгельса, 42 а  
e-mail: nov@volpi.ru*

<sup>б</sup>*ООО Интов Эласт, 404103, Волгоградская область, Волжский,  
ул. Александрова, 60 В*

Начаты исследования комплексных соединений ε-капролактама с азометинами (основаниями Шиффа) для определения возможности их использования в композициях на основе фторкаучуков. Предпосылкой для исследований послужили некоторые технологические проблемы, имеющие место в процессе формовании изделий из резиновых смесей на основе фторкаучуков. На основании проведенных ранее исследований показано, что лактамная составляющая комплексных соединений способна снизить вязкость смесей и, тем самым, улучшить литьевые свойства последних. Кроме того, нельзя исключить известное влияние лактамсодержащих комплексов на процесс вулканизации каучуков. Процессы структурирования каучуков в присутствии подобных соединений, протекающие с меньшей энергией активации, делают производство РТИ менее энергозатратным.

## СМОЛА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КЛЕЙКОСТИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

**Пучков А.Ф., Олефир А.И.**

*Волжский политехнический институт (филиал) Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Волгоградский государственный технический университет»,  
Россия, Волгоградская область, Волжский, 400421, ул. Энгельса 42а,  
e-mail: Anna\_Olefir@mail.ru*

Канифоль, используемая для повышения конфекционной клейкости заготовок из резиновых смесей<sup>1</sup>, становится малоэффективной в зимний период изготовления шин или РТИ, когда температура производственного помещения не превышает 15 – 18 °С.

Канифоль мигрирует на поверхность и переходит достаточно быстро в стеклообразное состояние. Повышение клейкости в этих условиях можно достичь за счет тройного эвтектического сплава (ТЭС)  $\epsilon$ -капролактама с некоторыми производными *n*-фенилендиамина и канифолью. Многие полученные таким образом ТЭС не кристаллизуются, не переходят в стеклообразное состояние и остаются вязкой жидкостью при температурах выше 5 °С.

В качестве примера приведены данные протекторных резиновых смесей, подвергнутых охлаждению в течение 2 суток при 5 °С. Клейкость серийной (с канифолью) и опытной (с ТЭС и целевыми добавками) резиновых смесей, определяемая на приборе «Tel-Tak», соответственно имеет следующие значения, кПа: 59 и 70.

Полученные композиции не оказывают отрицательного влияния на технологические свойства резиновых смесей и прочностные характеристики вулканизатов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник резинщика. – М.: Химия, 1971. – 608 с.

## КОМПОЗИЦИИ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ПРОТИВОСТАРИТЕЛЕЙ

**Пучков А.Ф., Спиридонова М.П., Каблов В.Ф., Голубь А.В.**

*Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,  
404121, Волгоградская обл., г. Волжский, ул. Энгельса, д. 42а  
e-mail: spiridonowa@freemail.ru*

Исследуется возможность получения и применения композиций физических и химических антиозонантов.

Расплав химических антиозонантов (РХА) может быть представлен азометинами,  $\epsilon$ -капролактамом и производными *n*-фенилен-диамина. Физических – защитным воском (ЗВ). Композиции получают диспергированием в определенном температурно-временном режиме расплав ЗВ в расплаве РХА. При температуре выше температуры плавления ЗВ композицию можно отнести к эмульсии; - ниже, когда частицы ЗВ затвердевают, к дисперсиям. По интенсивности межмолекулярного взаимодействия – к лиофобным системам. По размерам частиц их можно охарактеризовать – коллоидными (в расплаве), так и микрогетерогенными (в сплаве) системами. Из классификации по размеру частиц следует, что композиции агрегативно неустойчивы. Тем не менее, озоностойкость резин с их использованием такая же как и серийных резин. Преимущества композиций видны в характере образования трещин. Резины с композициями характеризуются мелкими трещинами. В динамических условиях нагружения они обладают примерно такой же выносливостью, как и резины, не подвергнутые действию озона. Напротив, серийные резины, с глубокими трещинами, в этих условиях испытаний не столь выносливы.

# СТРУКТУРА И СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДВУХФАЗНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ ( $R=Na, K$ )

**Пшенко О. А., Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.А., Столяр С.В., Головина Г.Ф.**

*Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2. E-mail: Zubanova\_OA@mail.ru*

Работа направлена на создание новых типов высококремнеземных пористых стекол (ПС), которые получают в результате сквозного химического травления двухфазных стекол с двухкаркасной структурой<sup>1</sup>. ПС являются нанопористыми мембранами с уникальными свойствами и перспективными матрицами нанокомпозитных материалов с заданными свойствами, микрооптических элементов, функциональных элементов микроаналитических систем (см. обзор<sup>2</sup>).

В работе представлены результаты исследования структурно-чувствительных свойств (химическая устойчивость, пропускание в видимом и ИК диапазоне спектра, показатель преломления, температура стеклования, электропроводность) и фазовой структуры двухфазных оксидных натриевокалиевоборосиликатных (НКБС) стекол в зависимости от состава стекла. Обнаружено проявление полищелочного эффекта, который выражается в экстремальном характере зависимостей структурно-чувствительных свойств стекол от молярного соотношения  $K_2O/(K_2O+Na_2O)$  в стекле (Рис. 1 а, б) и структуры фаз (Рис. 1 в).

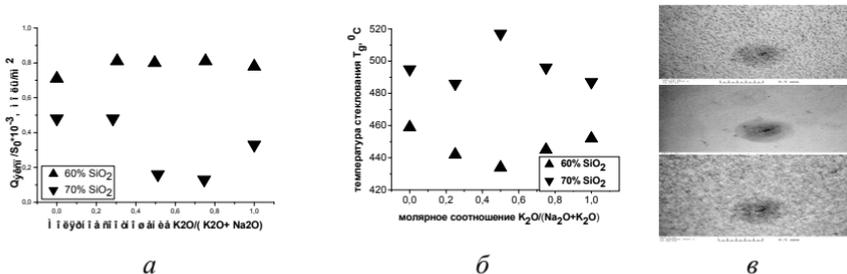


Рис. 1. Зависимость количества  $V_2O_5$ , вышедшего в раствор при химическом травлении (а) и температуры стеклования (б) НКБС стекол их состава, а также примеры фазовой структуры исследованных стекол по данным ПЭМ (в)

## ЛИТЕРАТУРА

Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. - Л.: Наука, 1991. - 276 с.

2. Антропова Т.В. 9 Всероссийская конференция "Материалы нано-микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение", 2010, 89.

Работа в рамках проектов РФФИ (№ 11-03-00747а) и ПФИ ОХНМ-02 РАН.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ Na-Zr-ФОСФАТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ В Аг И ВВЕДЕНИЕМ ИОНОВ $Zn^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Cu^{2+}$ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ БУТАНОЛА-2

**Пылинкина А.И., Ягодковская Т.В.\*, Михаленко И.И.**

*Российский университет дружбы народов, Москва, 117198, Миклухо-Маклая, д.6*

*\*Химический факультет МГУ, Москва, 119991, Ленинские горы, д.1*

*e-mail: pylinina@list.ru*

В качестве объектов исследования изучались фосфаты типа NASICON, в которых ион-модификатор - цинк, кобальт, медь - частично замещает ион циркония в анионной части структуры фосфата. Сравнивали влияние указанных ионов, а так же ПХО в аргоне на активность в дегидратации и дегидрировании бутанола-2. Проведен анализ кислотности поверхности по адсорбции пиридина из неводных растворов с использованием спектрофотометрического метода. Исследованы превращения бутанола-2, предварительно адсорбированного на поверхности фосфата. Получены характеристики десорбции бутанола-2, а так же продуктов его превращения.

*Табл. Активность  $Na_3ZrMe(PO_4)_3$  превращения бутанола-2 при  $T=350^0C$ : выход МЭК ( $N \cdot 10^9$ , моль/г\*ч), суммарная конверсия спирта ( $W_{\Sigma}$ , %), селективность по кетону (S, %) и энергии активации дегидратации ( $E_a^{БУТ}$ , кДж/моль) и дегидрирования ( $E_a^{МЭК}$ )*

Me	Исходная поверхность					После ПХО в Ag				
	$W_{\Sigma}$	N	S	$E_a^{БУТ}$	$E_a^{МЭК}$	$W_{\Sigma}$	N	S	$E_a^{БУТ}$	$E_a^{МЭК}$
<b>Zn</b>	13	1.1	28	89	13	37	4.0	35	17	11
<b>Co</b>	24	4.7	63	84	34	34	6.2	59	20	40
<b>Cu</b>	23	6.6	93	75	30	33	8.1	79	34	28

После ПХО в аргоне селективность в отношении реакции дегидратации увеличивается на 20-30%, при этом выход МЭК растет за счет увеличения общей конверсии спирта. Снижение  $E_a^{БУТ}$  после ПХО мы связываем с увеличением прочности связи спирта с поверхностью, что способствует образованию бутенов. Схожие значения  $E_a^{МЭК}$  до и после ПХО свидетельствует о неизменности природы центров реакции дегидрирования. Обнаружена линейная корреляция  $E_a^{БУТ}$  и кислотности поверхности до и после ПХО со стандартными потенциалами восстановления цинка, кобальта и меди.

Образцы для исследования были любезно предоставлены проф. А.И.Орловой (ННГУ)

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИДИЕНУРЕТАНОВ “ХОЛОДНОГО” ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФОРПОЛИМЕРА МАРКИ KRASOL NN-23 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ

**Пыльнов Д.В., Нистратов А.В., Новаков И.А.**

*Волгоградский государственный технический университет, 400131,  
Россия, Волгоград, пр. Ленина 28, ВолгГТУ  
E-mail: nistratov@vstu.ru*

Предполагалось, что изоцианатный преполимер KRASOL NN-23 на основе жидкого полибутадиена KRASOL LBH-3000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата потенциально можно использовать как связующее для производства эластичных композиционных материалов (защитных, гидроизоляционных, кровельных и спортивных покрытий). Известно<sup>1,2</sup>, что данный продукт содержит масляный модификатор вязкости. В качестве сшивающих агентов (являющихся отвердителями композиций) использовались вещества различной функциональности и структуры углеродного скелета: глицерин, L-1(3,4-диоксифенил)-2-метиламиноэтанол, гамма-лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты. Катализатор – дибутилдилауринат олова (2,5 %-ый раствор в уайт-спирите). Рассматриваемые соотношения реакционноспособных групп (NCO / OH = 1; 1,5; 2). Установлено, что при использовании глицерина в качестве сшивающего агента имеет место миграция минерального масла, содержащегося в форполимере на поверхность образцов, характеризующихся неудовлетворительными физико-механическими свойствами. В случае применения других сшивающих агентов происходит газовыделение и образование пористых образцов с содержанием золь-фракции  $\approx 50\%$ . Такие материалы можно использовать для создания амортизационного подслоя спортивных покрытий. Применять преполимер KRASOL NN-23 в качестве единственного связующего для получения покрытий нецелесообразно.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Жидкие полибутадиены Krasol и их использование в полиуретанах. Руководство для заказчиков. KAUČUK a. s. Кралупы над Влтавой. 2006.
2. Hydroxyl Terminated Polybutadiene Resins and Derivatives - Poly bd® and Krasol® Sartomer. Total. [www.sartomer.com](http://www.sartomer.com) (Электронный ресурс).

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК 983,2010,3 от 28 июня 2010г.

## НОВЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ АППЛИКАЦИОННОЙ МЕДИЦИНЫ

**Пьянова Л. Г., Бакланова О. Н., Лихолобов В.А., Седанова А.В.**

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, г. 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54, e-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru*

Используя способ модифицирования поверхности сорбента полимерами, обладающих антибактериальными свойствами можно создать широкий спектр эффективных аппликационных материалов. В качестве матрицы для их получения все большее применение получают углеродные сорбенты.

Ряд сополимеров N-винилпирролидона с ионогенными сомономерами обладает собственной антимикробной активностью, а также оказывает иммуностимулирующее и иммуномодулирующее действие.<sup>1-4</sup>

Цель настоящей работы – изучение свойств образца углеродного сорбента, модифицированного поли-N-винилпирролидоном, различными физико-химическими методами и исследование их по отношению к патогенной микрофлоре.

На основании стендовых медико-биологических испытаний установлено, что модифицированные образцы проявляют антибактериальные свойства по отношению к стафилококку (*Staphylococcus aureus*) и ингибируют их рост.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е.В.Черникова, П.С.Терпугов, А.Н.Филиппов и др. Контролируемая радикальная полимеризация N-винилпирролидона и N-винилсукцинимиды в условиях обратной передачи цепи по механизму присоединение-фрагментация.- Журнал прикладной химии, 2009, т.82, вып 10 с.1730-1737.
2. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. СПб: Гиппократ, 1993. 263 с.
3. Ф.П. Сидельковская. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. Издательство «Наука». Москва. 1970.
4. Ю.Э. Кирш. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. Издательство «Наука». Москва. 1998.

**УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ТЕРАПИИ,  
ПРОТЕОМИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ****Пьянова Л.Г.<sup>а</sup>, Лихолобов В.А.<sup>а</sup>, Бакланова О.Н.<sup>а</sup>, Седанова А.В.<sup>а</sup>,  
Годовикова Т.С.<sup>б,в</sup>, Кнорре Д.Г.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, г. 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54, e-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru

<sup>б</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 8

<sup>в</sup>Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск-90, ул. Пирогова, д. 2.

В настоящее время уделяется большое внимание созданию гемосорбентов, избирательно поглощающих из крови токсичные вещества белкового происхождения, которые накапливаются в организме при определенных заболеваниях (онкологических, аутоиммунных, инфекционных и т.д.).<sup>1-3</sup>

Создание сорбентов с повышенными адсорбционными свойствами по отношению к белкам путем регулирования химической природы их поверхности (химическое модифицирование) позволяет создать широкий спектр эффективных специфических сорбентов. В последнее время в качестве матрицы для их получения используют углеродные материалы.

Для биоспецифического взаимодействия аффинного сорбента с биологическими молекулами, необходимо сделать имеющиеся функциональные группы модифицированного сорбента реакционноспособными и иммобилизовать на активированной поверхности биополимеров, связывающего определенные токсичные вещества белковой природы. Необходимым условием является ковалентное его присоединение к модифицированной поверхности сорбента.

На основе разработанного дизайна углерод-углеродного сорбента с избирательными адсорбционными свойствами получен ряд сорбентов «направленного» действия по отношению к биополимерам белковой природы для целей сорбционной терапии, протеомики и медицинской диагностики.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Koreck L., Jankovicov B., Krenkov J., Hernychov L. [et all]. Bioaffinity magnetic reactor for peptide digestion followed by analysis using bottom-up shotgun proteomics strategy // J. Sep. Sci. 2008. Vol. 31. P. 507 – 515.

2. Hemei Chen, Dawei Qi, Chunhui Deng, Penyuan Yang, Xiangmin Zhang. Preparation of C60-functionalized magnetic silica microspheres for the enrichment of low-concentration peptides and proteins for MALDI-TOF MS analysis // Proteomics. 2009. Vol. 9. P. 380–387.

3. Подольская Е. П., Бабаков В. Н. Масс-спектрометрия с мягкими методами ионизации в токсикологическом анализе (обзор) // Научное приборостроение. 2008. Т.18. №4. С. 5-12.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 88.

## МОДИФИЦИРОВАННЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ ЭНТЕРОСОРБЕНТ ДЛЯ ЖИВОТНОВОДСТВА

**Пьянова Л.Г., Лихолобов В.А., Лавренов А.В., Седанова А.В.,  
Пашкина М. Н.**

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, г. 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54, e-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru*

Одним из наиболее важных вопросов современного животноводства является качества кормового сырья. т.к. большинство промышленных кормосмесей для животных и птицы могут изначально содержать потенциально-опасные и ядовитые вещества.

В настоящее время в качестве лечебных средств в сельском хозяйстве используются энтеросорбенты.<sup>1</sup> Энтеросорбенты способны связывать и выводить из животного организма многие виды ксенобиотиков, микотоксинов, адсорбировать радиоактивные элементы и соли тяжелых металлов.

В Учреждении Российской академии наук институте проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН (ИППУ СО РАН, Омск, Россия) ведутся разработки по созданию комплексных препаратов пролонгированного действия для животных.

В работе представлены исследования адсорбционных свойств углеродного энтеросорбента по отношению к биологически активному веществу – бетулину, который может быть использован в качестве модификатора для создания ветеринарного препарата. Выбор бетулина, обусловлен его уникальными фармакологическими свойствами.<sup>2</sup>

Определены условия и параметры модифицирования, обеспечивающие сохранение пористой структуры при высоком содержании биологически активного компонента на поверхности.

Показано, что использование в качестве растворителя бетулина этанол - глицериновой смеси повышает эффективность десорбции бетулина в условиях, моделирующих биологическую среду желудочно-кишечного тракта.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Суровикин В.Ф., Пьянова Л.Г., Лузянина Л.С. // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2007. №5.С.159.
2. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Левданский В.А. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13.С.391-400.

Работа выполнена при поддержке госконтракта № 9411.1003702.13.020.

**КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД МОДИФИКАЦИИ  
ФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

**Пятов И.С.<sup>а</sup>, Шевердяев О.Н.<sup>б</sup>, Данилов В.Д.<sup>с</sup>, Врублевская Ю.И.<sup>а</sup>  
Максимова Ю.А.,<sup>а</sup> Бычкова Т.В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>ООО «РЕАМ-РТИ», 143900, г. Балашиха, ул. Советская, д.36,  
e-mail: info@ream-rti.ru

<sup>б</sup>ФГУ БО ВПО Московский государственный открытый университет, 107996, г.  
Москва, ул. Павла Корчагина, д.22

<sup>с</sup>Институт машиноведения им. А.А.Благонравова Российской академии наук,  
101990, г. Москва, Малый Харитоньевский переулок, д.4

Эластомеры, работающие в режиме трения скольжения по гладким металлическим поверхностям, должны обладать высокой износостойкостью. Наиболее эффективно снизить износ эластомеров можно, уменьшая коэффициент трения. Это достигается различными методами модификации, такими как объемная модификация (ОМ) – введение модификаторов на стадии изготовления эластомерных композиций, поверхностная модификация (ПМ) – обработка поверхности готовых изделий модифицирующими агентами,1 абсорбционно-адсорбционная модификация (ААМ) – погружение готовых изделий в среду модификатора.2

Однако каждый из вышеперечисленных способов имеет свои недостатки.

Цель данного исследования – разработка комбинированного метода модификации (КМ), позволяющего компенсировать недостатки ОМ и ААМ.

КМ проводили путем введения в состав эластомерной композиции малых добавок фторсодержащих продуктов с последующей ААМ в среде полиэтиленоксидов.

Полученные результаты показывают, что применение комбинированной модификации снижает коэффициент трения в 2,4 раза по сравнению с контрольным образцом и на 15% по сравнению с образцами прошедшими ОМ и ААМ. При этом практически не изменяются физико-механические показатели эластомерной композиции.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Пятов И.С., Крылова С.Н., Чернавцева Т.А., Тихонова С.В., Евлампиева Л.А., Столяров В.П., Назаров В.Г. Сборник докладов IX симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов», М., 1998, с. 79
2. Дроздов Ю.Н., Юдин Е.Г, Белов А.И. Прикладная трибология, М., 2010, с. 23

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ЛИПОСОМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ НАПРАВЛЕННОГО ДЕЙСТВИЯ С RGD ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬЮ

**Работкина М.А., Себякин Ю.Л.**

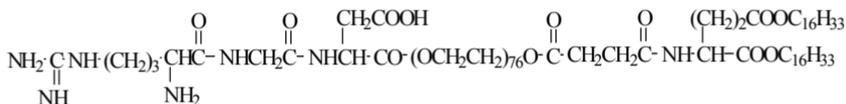
*Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова (МИТХТ)  
г. Москва, пр-т Вернадского 86, e-mail: c-221@yandex.ru*

Направленный транспорт лекарств в очаг развития патологического процесса позволяет добиться повышения эффективности уже существующей терапии. Само лекарственное вещество, а чаще средство его доставки модифицируются молекулами, узнающими рецепторы на клетках-мишенях.

Основным процессом для роста опухоли и метастаз является формирование новых кровеносных сосудов из ранее существовавших. Поскольку злокачественное новообразование не может развиваться без поступления кислорода, азота и питательных веществ, системы адресного нацеливания на эндотелий кровеносных сосудов могут стать хорошей стратегией для противоопухолевой терапии.

Маркеры  $\alpha_v\beta_3$  интегрина наиболее экспрессированы в сосудистой сети опухоли, и, таким образом может быть обеспечена избирательная доставка лекарственных средств к  $\alpha_v\beta_3$  интегринам, что может привести к уничтожению этих сосудов, не затрагивая микрососудов нормальных тканей. Пептидная последовательность RGD (Arg–Gly–Asp) многообещающий метод для терапии рака, благодаря своей способности распознавать  $\alpha_v\beta_3$  интегрин на микрососудах опухоли.

Нами разработана схема получения конъюгата, содержащего RGD-трипептид (последовательность L-аргинил-глицил-L-аспарагиновая кислота), полимерный спейсер - полиэтиленгликоль (ПЭГ3400).



В качестве гидрофобного фрагмента используется гексадециловый диэфир L-глутаминовой кислоты для встраивания в липосомальные транспортные системы.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-3023.2010.3.

## СВЕЖЕОСАЖДЕННЫЙ ГИРОКСИД АЛЮМИНИЯ - ЭФФЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД

**Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А., Сараева И.В.**

*Дагестанский государственный университет, Россия,  
Республика Дагестан, 367001, г. Махачкала, ул. М.Гаджиева, 43а,  
e-mail: a\_ramazanov@mail.ru*

В технологии редких и рассеянных элементов, в частности гидрометаллургии лития проблема концентрирования и отделения его от сопутствующих макрокомпонентов остается главной задачей.

Исследована зависимость адсорбционной активности свежесажденного  $\text{Al}(\text{OH})_3$  по  $\text{Li}^+$  от условий синтеза. Установлено, с повышением основности исходной соли алюминия, температуры синтеза и времени выдержки в маточном растворе сорбционная активность  $\text{Al}(\text{OH})_3$  по  $\text{Li}^+$  существенно падает. Увеличение концентрации  $\text{NaCl}$  в маточном растворе не способствует сохранению адсорбционной активности аморфного  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в течение длительного времени.<sup>1</sup>

Установлено, что с  $\text{Li}^+$  в процессе сорбции из макрокомпонентов конкурируют только  $\text{Mg}^{2+}$  из-за близости ионных радиусов. С повышением содержания  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  в растворе степень сорбции  $\text{Li}^+$  свежесажденным  $\text{Al}(\text{OH})_3$  увеличивается.<sup>2</sup>

Определены условия получения литиевого концентрата из природных минерализованных вод с улучшенными седиментационными и фильтрационными свойствами. Методами химического и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии установлен фазовый и химический состав литиевого концентрата.

Изучен процесс десорбции ионов лития в водную фазу из концентрата, подвергнутого термической обработке. Выявлено, что максимальная степень экстракции лития в водную фазу (72-76 %) наблюдается из концентрата, прокаленного при температуре  $623 \pm 50$  К.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А., Сараева И.В. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2010, **53**, №4, 6.
2. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В., Атаев Д.Р. Вестник Дагестанского научного центра. 2010, **37**, 23.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-96506-p\_юг\_a и Минобрнауки, госконтракт №14.740.11.0803.

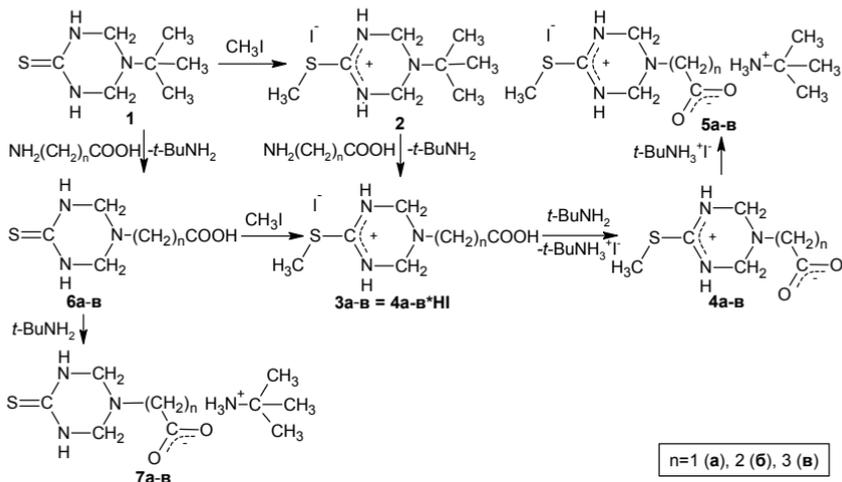
## НОВЫЙ ТИП РЕАКЦИЙ АМИННОГО ОБМЕНА В РЯДУ ОСНОВАНИЙ МАННИХА – ПЕРЕАМИНИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ МАННИХА АМИНОКИСЛОТАМИ

**Рамш С.М., Фундаменский В.С., Сун Миньянь**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт 190013,  
Санкт-Петербург, Московский пр. 26, e-mail: sramsh@technolog.edu.ru

В эквимольярных водных растворах 5-*трет*-бутил-1,3,5-триазинан-2-тиона (**1**), а также его метилиодида (**2**), и простейших аминокислот имеют место реакции *аминного обмена* неизвестного ранее типа, а именно, происходит переаминирование *третичного* циклического основания Манниха (**1**) или (**2**), полученного из *первичного* амина – *трет*-бутиламина, другим *первичным* амином – аминокислотой.

При переаминировании (**2**) образующиеся *in situ* (**3а-в**) и *трет*-бутиламин мгновенно превращаются в цвиттер-ионы (**4а-в**) и гидроидрид *трет*-бутиламина; последние совместно кристаллизуются в виде упорядоченных ионных ассоциатов состава 1:1 (**5а-в**). При переаминировании (**1**) продукты аминного обмена (**6а-в**) выделяются в виде солей (**7а-в**). Кристаллическая структура соединений (**3а**)-(**6а**) установлена методом РСА.



Движущей силой обмена, помимо протонирования *трет*-бутиламина, по-видимому, является меньшая стабильность соединений (**1**) и (**2**) по сравнению с соединениями (**6**) и (**4**), стабилизированными внутримолекулярной водородной связью и солеобразованием или внутримолекулярным кулоновским взаимодействием и ионной ассоциацией, соответственно.

## ОДНООСНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И СТРУКТУРА БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТОВ

**Ребров А. В., Антипов Е. М.**

*Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, 119991 г. Москва,  
Ленинский проспект 29, e-mail: arebrov@ips.ac.ru*

Активное исследование полигидроксиалканоатов, бактериальных полиэфиров, получаемых биосинтезом, в первую очередь связано с перспективами их практического использования. Они обладают такими ценными качествами как биodeградируемость, экологическая безопасность, абсолютная биосовместимость, гидрофобность, наконец, их можно синтезировать из возобновляемого сырья. В данной работе проведено исследование одноосной деформации волокон из полигидроксипропионата и его сополимеров с иными полигидроксиалканоатами с использованием рентгеноструктурного анализа и ДСК. В первую очередь обнаружено, что волокна из гомополимера обнаружили так называемые хард-эластические свойства. При степени высокой степени кристалличности (65% и более), характерной для регулярных полимеров, в ориентированном состоянии они показывают обратимое воспроизведение размеров в циклах «нагружение-разгрузка» - типичное «хард-эластическое» поведение.

Было выявлено также, что «эластическое» растяжение приводит к обратимому формированию колончатой мезофазы с 2-х мерной псевдогексагональной структурой конформационно разупорядоченных цепей в дополнение к орторомбической кристаллической и аморфной фазам, характерным для начального материала. Содержание мезофазы увеличивается по мере удлинения, а степень ориентации при этом снижается. Отжиг приводит к исчезновению мезофазы и увеличению размеров кристаллитов. Деформация отожженных образцов ведет к обратимому восстановлению мезофазы. Нерегулярные двойные и тройные сополимеры на основе полигидроксипропионата, содержащие высокие количества сомономерных звеньев, случайно расположенных в макромолекулах, при наличии довольно высокой кристалличности показывают типичное резиноподобное поведение.

Работа при финансовой поддержке РФФИ, проект 10-03-00878-а.

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РОТАЦИОННОГО ФОРМОВАНИЯ

Ревяко М.М., Хрол Е.З., Ларин Д.Н.

*Учреждение образования Белорусский Государственный Технологический  
Университет, 220050, Республика Беларусь, Минск, ул. Свердлова, 13а,  
e-mail: HZhenyaZ@mail.ru*

Ротационное формование представляет собой процесс производства крупногабаритных полых изделий, который осуществляется путем загрузки дозы пластмассового материала в форму и вращения формы относительно двух взаимно перпендикулярных осей.

Большая часть материалов, используемых при ротационном формовании, является термопластами. Для ротационного формования характерно также использование порошкообразных форм полимеров, хотя потенциально в процессе могут использоваться и гранулированная, и жидкая форма материалов.

В работе была поставлена задача создания модифицированного материала с повышенными физико-механическими характеристиками, который можно было бы использовать для формования изделий с заданными свойствами. Для выполнения работы в лаборатории были приготовлены образцы на основе промышленно используемого для ротационного формования ПЭВП Liten RS 58 с добавлением различных модификаторов, вводимых в различной концентрации. В качестве модификаторов использовались стеклянный порошок, стеклянные волокна, ПП-волокна и ПА-волокна.<sup>1</sup>

В результате исследований было выявлено, что предложенные модифицированные полимерные материалы обладают улучшенными характеристиками по сравнению с чистыми полимерами: предел прочности материалов с модификаторами превышает предел прочности чистого полимера на величину, составляющую до 20%. Полученные из таких материалов методом ротационного формования изделия также обладают более высокой прочностью.<sup>1-2</sup>

### ЛИТЕРАТУРА

1. Хрол Е.З., Ревяко М.М. *Материалы. Технологии. Инструменты*, 2009, 14, 3, 85.
2. Хрол Е.З. *Молодежь. Наука. Инновации – 2009: тезисы докладов шестидесят второй региональной научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием*, 2009, Ярославль, 67.

## КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ И МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ПЕНТАСИЛ

Резниченко И.Д.,<sup>а</sup> Киселева Т.П.,<sup>а</sup> Целютина М.И.,<sup>а</sup>  
Посохова О.М.,<sup>а</sup> Скорникова С.А.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»,  
665830, Россия, Иркутская область, г. Ангарск.  
e-mail: KiselevaTP@anhk.rosneft.ru

<sup>б</sup>Иркутский государственный технический университет,  
664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83.  
e-mail: zeolite@mail.ru

Возрастающая потребность в низкозастывающих дизельных топливах и моторных маслах стимулирует развитие таких традиционных процессов нефтехимии как гидродепарафинизация и гидроизомеризация нефтяных и масляных фракций. Эффективными катализаторами данных процессов являются цеолитсодержащие катализаторы на основе цеолитов типа пентасил (MFI). Отечественный структурный аналог данных цеолитов - цеолит ЦВМ (цеолит высокомодульный), который в промышленности получают гидротермальной кристаллизацией алюмосиликатных гелей при температуре 140 °С в течение 5 суток. С целью оптимизации синтеза нами проведено предварительное модифицирование силикагеля, которое позволило не только сократить продолжительность кристаллизации цеолита ЦВМ, но и повысить эффективность катализаторов гидродепарафинизации на его основе. Морфология цеолитов ЦВМ представлена на рис. 1.

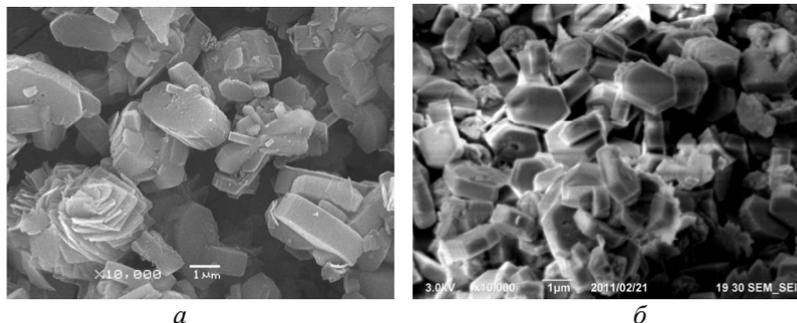


Рис.1. Электронно-микроскопические снимки образцов цеолита ЦВМ, полученных по традиционной технологии (а) и с модифицированием силикагеля (б)

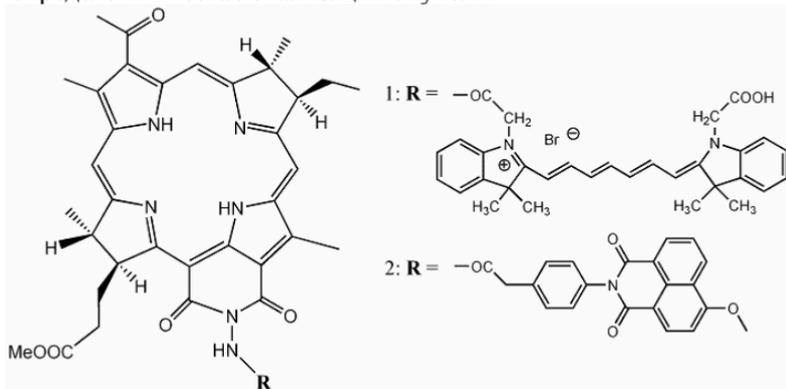
Установлено, что катализаторы, приготовленные на основе модифицированного цеолита ЦВМ, обеспечивают более высокий выход целевых продуктов (на 10-12 %) при более низкой температуре процесса (на 40 °С).

## СОЗДАНИЕ ПРЕПАРАТОВ КОМБИНИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ДИАГНОСТИКИ И ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА

**Решетников Р.И., Харитонов О.В., Грин М.А.,  
Ципровский А.Г., Миронов А.Ф.**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В.Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского, 86,  
e-mail: alistergrout@gmail.com*

Настоящая работа посвящена созданию материалов для комплексной диагностики и терапии онкологических заболеваний. Интерес к получению противоопухолевых препаратов нового поколения, работающих по принципу «умных наномашин», обусловлен не только широким распространением онкологических заболеваний, но и актуальностью разработки нехирургических способов их лечения. Одним из неинвазивных и эффективных является метод фотодинамической терапии (ФДТ) рака. Фотосенсибилизаторы (ФС), используемые в этом методе лечения, должны селективно накапливаться в злокачественной опухоли, оставаться там в течение определенного времени, а затем при облучении разрушать раковую клетку. При этом флуоресценция ФС должна быть достаточной для определения места локализации опухоли.



Данные требования реализуются нами путем создания супрамолекулярных комплексов, которые наряду со способностью к селективному накоплению в раковых клетках, обладают поглощением в ближней ИК-области спектра (750-850 нм – «окно прозрачности» тканей), а высокая интенсивность их флуоресценции обеспечивается за счет присоединения к молекулам природных хлоринов карбоцианиновых<sup>1</sup> и нафталимидных красителей, являющихся маркерами раковых клеток.

### ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup>Возняк Д.А., Захарова Г.В., Чибисов А.К., Грин М.А., Харитонов О.В., Семенихин К.О., Миронов А.Ф. *Химия высоких энергий*, 2010, **44**, № 1, 33-38.

## КОРРОЗИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ СЛОЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ СПЕКАНИЕМ

**Решетников С.М., Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д.**

*Удмуртский государственный университет, 426034, Ижевск,  
ул. Университетская 1, e-mail: smr41@mail.ru*

Лазерное спекание порошкообразных материалов является перспективным способом получения поверхностных композитных слоев, состоящих из наноразмерных структурных элементов. В наших исследованиях спекание наноразмерных порошков проводилось с помощью иттербиевого оптоволоконного лазера, работающего в импульсном режиме генерации излучения. Исходные порошкообразные композиции с размером зерна не более 40 нм наносили на стальную подложку, после чего подвергали лазерному облучению.

Исследовались смеси порошков Fe + 0,5% C, Fe + 3,2% Ni, Fe + 10% Ni (массовые проценты). Используемая технология позволяла варьировать толщину и состав создаваемого слоя. Создание наноразмерных элементов поверхности достигалось благодаря высоким скоростям охлаждения поверхностного слоя (до  $10^7$  К/с) и высоким градиентам температур (до  $10^4$  К/м). После лазерной обработки поверхность исследовали методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, а также снятием рентгено-фотоэлектронных спектров не только поверхности, но и глубинных слоев до 40 нм. При спекании порошков Fe–C в зависимости от режима обработки образуются поверхностные наноструктуры, содержащие карбидные и оксидные фазы. В случае систем Fe–Ni поверхность состоит из наноразмерных частиц железа в сплошной никелевой оболочке.

Коррозионные и электрохимические исследования полученных композитных слоев показали, что все они обладают повышенной коррозионной стойкостью в нейтральных и щелочных средах, что связано с облегчением перехода изученных материалов в пассивное состояние. Более того, отдельные режимы лазерной обработки позволяют получать материалы, которые уже изначально находятся в коррозионно устойчивом пассивном состоянии.

Показано, что композитные слои системы Fe–Ni обладают значительно более высокой электрокаталитической активностью при получении водорода электролизом щелочных растворов, чем исходные Fe и Ni. Это делает такие композиционные материалы перспективными для целей водородной энергетики.

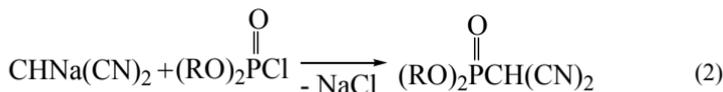
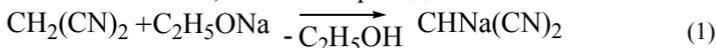
## СИНТЕЗ С-ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ДИНИТРИЛОВ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Рогачева Е. В., Шишкин В. Е., Попов Ю. В., Анищенко О. В.,  
Медников Е. В., Шевченко М. А.**

*Волгоградский государственный технический университет  
400131, Волгоград, проспект Ленина 28  
e-mail: tons@vstu.ru*

Фосфонаты обладают инсектицидной, гербицидной и фунгицидной активностью полезной для сельского хозяйства.<sup>1</sup> Также была доказана возможность использования соединений малондинитрила в качестве пестицидов.<sup>2</sup>

Нами предложен новый метод синтеза С-фосфорилированных динитрилов малоновой кислоты, согласно приведенной схеме:



где R= CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Реакцию (1) осуществляли в безводном диэтиловом эфире при перемешивании и температуре 20÷25 °С. Так как выход натриевого производного является количественным, то следующую стадию синтеза – фосфорилирование (2) проводили без выделения последнего при перемешивании и температуре 20÷25 °С в диэтиловом эфире. Для завершения процесса (2) температуру реакционной смеси постепенно повышали до 30-34 °С. Для выделения целевого вещества реакционную массу охлаждали до температуры 20÷25 °С, хлорид натрия отделяли фильтрованием, растворитель удаляли отгонкой. Химически чистые соединения получали методом вакуумной перегонки. Для проведения реакции оптимальное соотношение реагентов динитрил малоновой кислоты : этилат натрия: диалкилхлорфосфат составляет 1:1:1÷1.1. Выход целевых продуктов более 80%.

Синтезированные С-фосфорилированные динитрилы малоновой кислоты являются перспективными в качестве промежуточных соединений для получения биологически активных веществ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1987.- с. 467-470.
2. Otake Ken, Oohira Daisuke, Okada Satoshi Пат. 7011838 В2, США, 2006.

## РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРУЕМОГО ОКИСЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ

**Романенко С.В.,<sup>a</sup> Галанов А.И.,<sup>a</sup> Новиков Д.В.,<sup>b</sup> Карачаков Д.М.<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина 30*

<sup>b</sup> *Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина 36*  
*Email: PhysChemMod@gmail.com*

В работе исследованы наноразмерные железоуглеродные порошки, полученные методом импульсной электроэрозии в гексане и используемы для адресной доставки противоопухолевых препаратов<sup>1</sup>. Основной задачей исследования было изучение температурно-программируемого окисления (ТПО) частиц сложного фазового состава.

Интерпретация полученных спектров ТПО осложняется параллельным протеканием процессов окисления различных фаз, в результате чего фиксируемые сигналы существенно перекрываются. Таким образом, требуется разделение термических профилей процессов для их корректной интерпретации. Параметры пика неизотермической кинетики определяются моделью процесса и значениями кинетических параметров. При попытке разделять сложные спектры неизотермической кинетики стандартными функциями (Гаусс, Лоренц) получаются парциальные пики, не соответствующие реальной кинетике протекающих процессов. Для разделения таких спектров должна учитываться априорная информация о форме и характере пиков, определяемых характером решения дифференциальных уравнений неизотермической кинетики.

Предлагается проводить предварительное разрешение перекрывающихся профилей<sup>2</sup> с помощью формальных модифицированных функций элементарных (стандартных) пиков<sup>3</sup>. После получения парциальных пиков ТПО, для каждой фазы выполнялся расчет кинетики окисления. Для описания первого пика – окисления фазы использовалась кинетическая модель поверхностных превращений и нуклеарная модель кинетики фазовых превращений<sup>4</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Галанов, Т.А. Юрмазова, В.А. Миткина и др. Перспективные материалы, 2010, №4, 49.
2. Romanenko S.V., Stromberg A.G., Selivanova E.V., Romanenko E.S. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2004, 73, 7.
3. Romanenko S.V., Stromberg A.G. Anal. Chim. Acta., 2007, 581, 343.
4. Malek J., Šestak J., Rouquerol F. et al. J. Therm. Anal., 1992, 38, № 1–2, 71.

## ПОЛУЧЕНИЕ РЕМОНТНЫХ СОСТАВОВ РУЧНОГО НАНЕСЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЧЕВИНЫ

**Романов С.В., Панов Ю.Т.**

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
600000, Владимир, ул. Горького, 87*

Ремонтные составы ручного нанесения на основе полимочевины находят широкое применение при решении задач срочного восстановления практически любого покрытия, например, битумного или металлической кровли, а также для быстрой гидроизоляции различных поверхностей (мосты, емкости).

Выгодными свойствами полимочевины являются стойкость к атмосферным воздействиям, высокая устойчивость к механическим нагрузкам, стойкость к растворам кислот и щелочей.

Стандартные покрытия на основе полимочевины наносят методом напыления. Для этого используют дорогостоящие установки высокого давления. «Время жизни» таких композиций от пяти до десяти секунд. «Время жизни» составов ручного нанесения должно составлять не менее пяти минут, в противном случае работать с такими композициями на практике будет невозможно.

Целью данной работы являлась разработка композиций на основе полимочевины с «временем жизни» не менее пяти минут.

Показано, что «время жизни» можно увеличить следующими способами:

- подбором аминных удлинителей цепи различной природы и их соотношения в полиэфираминном компоненте (компонент А);
- введением пластификаторов и наполнителей в компонент А и в изоцианатный предполимер;
- введением в компонент А полиэфирдиолов, получая, таким образом, гибридный уретан-мочевинный полимер;
- уменьшением содержания NCO-групп в предполимере, снижая тем самым активность системы.

На основании полученных результатов разработаны ремонтные составы различного назначения с требуемыми эксплуатационными свойствами.

## АДДУКТООБРАЗОВАНИЕ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА С ПОЛИФЕНОЛАМИ В СПИРТАХ.

**Ромашкин С.В.<sup>а</sup>, Крушевский Г.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> *Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, ул. М-Маклая д.5,  
firstromashka@rambler.ru*

<sup>б</sup> *НТЦ ЗАО "Электроизолит", 141371, Московская обл.,  
Хотьково, ул. Заводская, д.1.*

Реакции ТБТ с полифенолами сопровождаются образованием интенсивно окрашенных соединений, которые труднорастворимы в неполярных органических растворителях. Эти соединения могут быть легко получены в толуольных растворах методом осаждения в виде аморфного ярко-оранжевого мелкодисперсного осадка. В бутаноле-1 продукты реакции при достаточно малых концентрациях реагентов не образуют осадка. В работе подробно изучена реакция гидрохинона с ТБТ в бутаноле-1.

Аддуктообразование сопровождается появлением интенсивной полосы поглощения при 370 нм ( $\epsilon_{\text{каж}}=2,5 \cdot 10^3$ ). Такой же эффект имеет место при взаимодействии ТБТ с избытком крезолов ( $\lambda=370$  нм;  $\epsilon_{\text{каж}}=1,9 \cdot 10^3$ ), *n*-метоксифенола ( $\lambda=370$  нм;  $\epsilon_{\text{каж}}=1,5 \cdot 10^3$ ) и других производных фенола. Приведенные данные свидетельствуют об участии двух гидроксильных групп гидрохинона в образовании химической связи с атомом титана, поскольку  $\epsilon_{\text{каж}}$  для аддуктов на основе *n*-метоксифенола почти в два раза меньше чем для таковых на основе гидрохинона. Спектрофотометрическое титрование ТБТ гидрохиноном в бутаноле-1 показало, что насыщение наблюдается при более чем 90-кратном мольном избытке гидрохинона. Это свидетельствует об образовании достаточно нестойких аддуктов, состав которых может существенно изменяться в процессе их выделения из реакционной массы.

Потенциометрическое титрование гидрохинона раствором ТБТ в бутаноле-1 сопровождается существенным изменением потенциала от -125 до +35 мВ, т.е. повышением кислотности раствора. Этот эффект может быть следствием координации ОН-группы с атомом Ti.

При повышении эквивалентных концентраций реагентов в бутаноле-1 при их смешивании сразу же выпадает осадок, который затем растворяется во времени. По-видимому, это является следствием ступенчатого аддуктообразования и тогда лимитирующей является реакция ТБТ по второй гидроксильной группе гидрохинона.

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА МА-СВС В СИСТЕМЕ Ti-Cr-Al-C ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МАХ-ФАЗ

**Рупасов С.И., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Пацера Е.И.**

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
119049, Москва, Ленинский проспект 4,  
e-mail: rupasov@misis.ru*

Известны работы, посвященные применению метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения керамических материалов на основе МАХ-фаз в системе  $Ti_{2-x}Cr_xAlC$ .<sup>1-2</sup> При этом основная проблема заключается в присутствии в конечных продуктах примесных фаз ( $TiC$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $TiAl_3$ ,  $Cr_2Al$  и др.), которые оказывают значительное влияние на эксплуатационные характеристики материала.

Для повышения содержания МАХ-фаз в продуктах синтеза исходные смеси порошков Cr, Ti, Al и C (сажи) подвергались предварительному механическому активированию (МА) в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице в течение 6 - 60 мин при весовом соотношении шары - материал 10:1 на воздухе. После 28 мин МА в результате интенсивной пластической деформации появляются агломерированные частицы со слоистой структурой, основу которых составляют перемешанные слои Ti и Cr, в то время как Al и C распределяются по поверхности слоёв. При увеличении продолжительности МА до 60 мин доля агломерированных частиц достигает 90-95%, а средний размер агломерата уменьшается до 10 мкм. Толщина отдельных слоёв не превышает 300-500 нм. МА позволило увеличить реакционную способность шихты (количество выделившегося при горении тепла и скорость горения).

Из МА шихты по технологии силового СВС- компактирования была изготовлена керамика на основе МАХ-фаз  $Ti_{2-x}Cr_xAlC$  ( $x= 0.5; 1; 1.5$ ). Получены материалы с содержанием МАХ-фаз от 45 до 100 %. Так, если в продуктах синтеза с  $x=1$ , полученных без использования МА, доля МАХ-фазы  $(Ti,Cr)_3AlC_2$  не превышала 8 %, <sup>1</sup> то после МА в течение 60 мин она возросла до 45%. Для шихты с  $x=0.5$  ни один из рассмотренных режимов МА не позволил получить образцы, полностью состоящие из МАХ-фаз. Максимальное содержание МАХ-фаз было достигнуто в образцах с параметром зашихтовки  $x=1.5$ . Были синтезированы крупногабаритные образцы диаметром 78 мм, содержащие три МАХ-фазы: 60 %  $(Ti,Cr)_3AlC_2$ , 23%  $(Cr,Ti)_2AlC$ , 17%  $Cr_2AlC$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Shtansky D.V., Petrzhik M.I. *Russ. J. Non-Fer. Met.*, 2009, **50**, 151.
2. Sun Z.M., Ahuja R., Schneider J.M. *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 4.

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ  
ИЛЬМЕНИТА  $\text{FeTiO}_3$** **Русакова С.М., Горичев И.Г., Артамонова И.В.**

Московский Государственный технический университет «ММИ»,  
107023 Москва, Б. Семеновская, 38  
e-mail: rusakova14@gmail.com

Для экспериментального изучения влияния размера частиц на кинетику растворения ильменита  $\text{FeTiO}_3$  в 18 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  были взяты образцы с радиусами частиц  $1.12 \cdot 10^{-5}$ ,  $1.67 \cdot 10^{-5}$ ,  $2.28 \cdot 10^{-5}$ ,  $4.78 \cdot 10^{-5}$ ,  $8,815 \cdot 10^{-5}$  м.

На рис. 1 представлена зависимость логарифма удельной скорости растворения ильменита от радиуса частиц в 18М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $T=370\text{K}$ . Удельная скорость растворения увеличивается с уменьшением размера частиц, так как уменьшается поверхностное натяжение  $\sigma$  по уравнению

$$\sigma = \sigma_0 \cdot 1/(1+2 \cdot \delta/r).$$

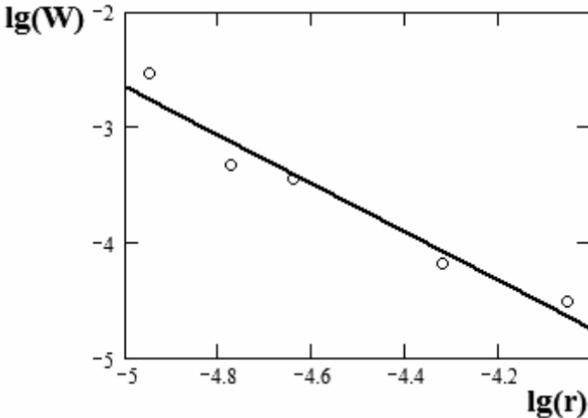


Рис. 1. Зависимость логарифма удельной скорости растворения ильменита от радиуса частиц

Работа выполнена при поддержке государственного контракта №П205 по программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013гг.»

## НОВЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ ТИТАНОСОДЕРЖАЩИЕ МЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВЫЕ МОДИФИКАТОРЫ

**Рыжова О.Г., Поливанов А.Н., Квашнина А.С.**

*Государственный Научный Центр РФ  
Федеральное Государственное Унитарное Предприятие  
Государственный Научно-Исследовательский Институт Химии и Технологии  
Элементоорганических Соединений,  
105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38,  
e-mail: djiolta@mail.ru*

Наблюдаемый в последнее время рост полимерных материалов происходит в первую очередь за счет материалов получаемых в результате физико-химической модификации традиционных полимеров, например фенолформальдегидных смол (ФФС), являющихся объектом настоящего исследования. В качестве термостойких модификаторов ФФС были рассмотрены кремнийорганические титаносодержащие материалы, которые относятся к числу наиболее перспективных с точки зрения их функциональных возможностей. Одной из основных проблем при модификации спирторастворимых ФФС является сложность достижения полной совместимости их с титаносодержащими модификаторами.

Поэтому целью настоящей работы явилось проведение сравнительного исследования эффективности модификации ФФС тетрабутоксититаном (ТБТ) и разработанными нами титаносодержащими олигомерами (ТСМ), структурную формулу которых можно представить в виде:  $[\text{PhSiO}_{1.5}]_a [\text{MeSiO}_{1.5}]_b [\text{Me}_2\text{SiO}]_c [\text{ЭO}_n]_d$ , где Э = Ti; n = 2;  $\sum a, b, c, d = 1$

В работе основное внимание уделено исследованию термической стабильности, совместимости с ФФС, растворимости в спиртах (в первую очередь - этаноле) выбранных модификаторов.

Установлено, что растворимый в этаноле ТБТ после смешения с раствором ФФС в этаноле приводит к расслоению полученной композиции, напротив модификатор ТСМ при смешении образует гомогенную композицию при различных соотношениях с ФФС. По данным ТГА установлено, что полученные модификаторы ТСМ характеризуются высоким выходом неорганического остатка в атмосфере аргона (85 масс %) и на воздухе (70 масс %) в интервале температур 200-1000 °С. Поэтому уже при введении модификатора ТСМ в количестве 20 масс. % в ФФС, выход неорганического остатка полученной композиции (на воздухе) увеличивается на 18 масс. %. В ходе работы изучены показатели кинематической и динамической вязкости. Разработанные составы являются перспективными связующими для получения термореактивных композиций и полимерных материалов на их основе.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ БОР-НИТРИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Рыжова О.Г., Стороженко П.А., Поливанов А.Н., Жукова С.В.,  
Драчев А.И., Тимофеев И.А., Тимофеев П.А., Алексеенко О.В.

ФГУП ГНИИХТЭОС, 105118, Шоссе Энтузиастов д.38,  
e-mail: svetik-zh@ya.ru

Одним из перспективных направлений в области разработки новых высокоэффективных способов модификации является введение в структуру предкерамических олиго(поли)силазанов (ОПС) элементосилазановых фрагментов Si-N-Э, где Э=B, Ti, Al, Zr, Y. В данной работе исследовано влияние фрагментов Si-N-B на термостойкость нитридокремниевой керамики, получаемой в результате пиролиза при 850°C ОПС, синтезируемых аммонолизом метилдихлорсилана.

В ходе исследований установлено, что характер потери массы после термообработки образцов не модифицированной (ОПС) и модифицированной бором (В-ОПС) керамики при температурах 1350, 1500, 1600 °C имеет существенные отличия (таблица 1).

Таблица 1. Потери массы керамики в зависимости от температуры термообработки

Название образца	Потеря массы при различных температурах, % масс.		
	1350 °C	1500 °C	1600 °C
Керамика ОПС	3,8	36,8	52,0
Керамика В-ОПС	0,9	11,2	67,2

Методом SEM и рентгеновского микроанализа исследовано влияние температуры термообработки на морфологию поверхности керамики и её состав. Фазовый состав был исследован методом РФА. В ходе проведенных исследований установлено, что наблюдаемая потеря массы образцов керамики ОПС при переходе от 1350 к 1500 °C сопровождается изменением состава керамики в сторону снижения в ней кремния, азота и остаточного кислорода. В составе керамики В-ОПС, напротив, снижение содержания азота не наблюдается. Последовательные изменения составов керамики после термообработки могут быть представлены следующими схемами:  $\text{SiC}_{0.52}\text{N}_{0.40}\text{O}_{0.19} \rightarrow \text{SiC}_{1.30}\text{N}_{0.46}\text{O}_{0.13} \rightarrow \text{SiC}$  (для ОПС);  $\text{SiB}_{1.24}\text{C}_{0.21}\text{N}_{0.63}\text{O}_{0.69} \rightarrow \text{SiB}_{2.91}\text{C}_{0.83}\text{N}_{1.30} \rightarrow \text{SiB}_{2.64}\text{C}_{1.27}\text{N}_{0.19}$  (для В-ОПС). Установлено, что потеря массы керамики В-ОПС при 1500°C составляет 11,2 % масс, что в 3,3 раза ниже потери массы у образцов керамики ОПС. Однако, в результате интенсификации деструктивных процессов при 1600 °C потеря массы керамики В-ОПС составляет 67,2 масс %. Таким образом, при 1600 °C керамика ОПС и В-ОПС состоит в основном из Si-C и Si-B-C-N соответственно.

## РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ С ИЛЬМЕНИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

**Рябков Ю.И., Голдин Б.А., Секушин Н.А., Ситников П.А.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 167982 Сыктывкар, Первомайская 48, ryabkov-yi@chemi.komisc.ru*

Современные требования к радиоаппаратуре – стабильность характеристик, быстрое действие и надежность, обуславливают интерес к разработке материалов, обеспечивающих защиту оборудования от вредных радиоэлектронных воздействий. Параллельной задачей данных исследований является создание новых конструкционных материалов для снижения электромагнитного «загрязнения» окружающей среды.

В работе исследованы факторы, влияющие на электрические свойства и поглощение сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного излучения материалами на основе сложных и смешанных оксидов титана и железа.

На основе наших данных о радиофизических свойствах природного ильменита  $\text{FeTiO}_3$  нами разработан ряд керамических и композиционных материалов, для которых установлена способность в разной степени поглощать ЭМИ в диапазоне 8-26 ГГц. Для ильменита и соединений с подобной структурой характерно распределение катионов в октаэдрических пустотах кислородной подрешетки. Толерантность данной структуры к замещению атомов железа (II) и титана (IV) на атомы с близкими радиусами ( $\text{Mg}^{2+}$ , 3d-элементы в разных степенях окисления, спиновых состояниях) создает широкие возможности для формирования различных магнитных подрешеток, обеспечивающих чувствительность материалов и изделей к СВЧ (0,1-100 ГГц) воздействию.

Керамические порошки титанатов переходных металлов 3d-ряда с ильменитоподобной структурой ( $\text{Mg}_{(1-Y-X)}\text{M}_Y\text{Fe}_X\text{TiO}_3$ , М – Mn, Co, Ni) синтезированы нами с использованием гидроксидов, нитратов и цитратов металлов, что позволило снизить температуру синтеза сложных оксидов и их твердых растворов на 150-300 градусов и варьировать дисперсность порошков ильменитоподобных соединений, включая их твердые растворы, в диапазоне 70-220 нм. Синтез на воздухе и/или в условиях вакуума позволил реализовать разные валентные состояния атомов переходных элементов.

Порошки синтезированных соединений использовали для наполнения эпоксидных матриц (на основе ЭД-20), армированных углеродными наночастицами. Для образцов полученных композитов показано достижение прочности на изгиб и сжатие (до 160 МПа), что позволяет использовать эти материалы для изготовления нагруженных конструкций.

Работа выполнена: при поддержке Программы Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»; в рамках фундаментальных исследований по интеграционным проектам УрО РАН.

## ФОТОХРОМНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ФОТООРИЕНТИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

**Рябчун А.В., Бобровский А.Ю., Шibaев В.П.**

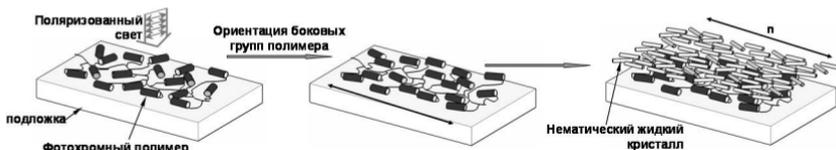
Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3.  
e-mail: ryabchunmsu@gmail.com

В последние годы были достигнуты значительные успехи в использовании фоточувствительных жидких кристаллов и жидкокристаллических (ЖК) полимерных систем для изготовления самоорганизующихся под действием поляризованного света покрытий. Поляризованный свет вызывает одноосную ориентацию фотохромных фрагментов химически связанных с полимерной цепью и такая облученная пленка (покрытие) может работать как «командная поверхность» ориентируя нанесенные на неё молекулы низкомолекулярных жидких кристаллов. Этот метод, называемый фотоориентацией (photoalignment) имеет ряд преимуществ перед «устаревшей» технологией натирания до сих пор, используемой в дисплейной технике. Тем не менее, современное развитие новых поколений 3D телевизоров, ЖК мониторов современных мобильных устройств нуждается в разработке новых типов фотоориентирующих материалов.

В данной работе впервые были изучены фотоориентирующие свойства ряда фотохромных (азобензолсодержащих) гребнеобразных жидкокристаллических и аморфных полимеров:



Принцип действия фотоориентирующих покрытий основанный на фотоиндуцированной ориентации боковых групп полимера показан ниже:



Изучена кинетика фотоориентации и переориентации, а также рассчитаны значения фотоиндуцированного дихроизма ( $D$ ). Показано, что аморфные и нематические полимеры не только имеют высокую степень ориентации ( $D \sim 0.7$ ) но также позволяют многократно изменять направление. Данные полимеры могут рассматриваться как перспективные материалы для фотоники, дисплейной технологии и оптоэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 11-03-01046-а.

## ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ЦИНК-ФТОРОПЛАСТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МОНОМЕРОВ И ФТОРПОЛИМЕРОВ

**Рязанцева Е.А., Фукс С.Л., Хитрин С.В.**

*Вятский государственный университет, 610000, Россия Кировская обл., г. Киров, ул. Московская, 36, кафедра ТЗБ, fox@vgu.ru*

Производство фторопластов сопряжено с образованием маточных растворов (МР), в составе которых обнаружено более 0,1% политетрафторэтилена (ПТФЭ) и ПАВ<sup>1,2</sup>. Процесс получения трифторхлорэтилена сопровождается образованием значительного количества цинк-содержащего шлама, состоящего из цинка и его соединений. Утилизация отходов производства фторполимеров является актуальной научно-технической задачей, в связи с тем, что практически не существует методов очистки, а деструкция их в природных условиях неизвестна. Так же возникают сложности с утилизацией невостребованных фторопластов, таких как суспензия Ф-4МД. Процесс электролитической рекуперации цинка из раствора отходов катализатора не позволяет получать высокие выходы по току цинка. Одним из возможных путей решения проблемы является применение для гидрометаллургического извлечения цинка отходов процесса синтеза фторопластов.

Оказалось, что выход по току цинка увеличивается во всех опытных электролитах и достигает максимума (80-82 %) при 300 -700 А/м<sup>2</sup> при использовании суспензии Ф-4МД. Топографическое исследование показало значительное снижение дендритообразования. Содержание ПТФЭ в осадке составляет 5 и 12 масс % при использовании МР и суспензии Ф-4МД соответственно.

Полученный композиционный материал цинк-ПТФЭ применили для приготовления электролита получения композиционного электрохимического покрытия. Результаты исследований покрытий цинк-ПТФЭ показали, что содержание дисперсной фазы составляет до 25 масс % при выходе по току цинка от 77 до 97 % при плотности тока 1,0 – 4,5 А/дм<sup>2</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Девятерикова С.В., Хитрин С.В., Фукс С.Л.// ЖПХ. 2002. Т 76. Вып. 4. С. 690-692.
2. Филатов В.Ю., Мурин А.В., Казиденков С.А., Хитрин С.В., Фукс С.Л. "Исследование деполимеризации политетрафторэтилена в присутствии водяного пара или переносчика фтора"//ЖПХ 2011 (в печати)

Работа выполнена в соответствии с госконтрактом № 14.740.11.0420.

## ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ НА НАНОАЛМАЗЕ ИЗ РАСТВОРОВ

Савельев Д.В.,<sup>а</sup> Гринюк Д.Ю.,<sup>а</sup> Скорик Н.А.,<sup>а</sup> Спицын Б.В.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, 634050, Томск, ул. Ленина 36,  
e-mail: skorikninaa@mail.ru

<sup>б</sup>Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Россия,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

В настоящее время во многих областях промышленности и науки широко применяется ультрадисперсный алмаз (УДА). Установлено, что УДА не обладает существенной токсичностью *in vivo*,<sup>1</sup> может использоваться для выделения и очистки гуминовых кислот, служить носителем лекарственных препаратов и белков, проявляя при этом избирательность в адсорбции. Основными факторами, влияющими на адсорбцию из водных растворов органических веществ, являются рН раствора, структура молекулы, тип и расположение функциональных групп по отношению к поверхности сорбента, концентрация адсорбата. Закономерности адсорбции сильных электролитов иные, так как при этом большую роль играют электростатические силы. Поэтому изучение процессов сорбции электролитов и неэлектролитов на наноалмазе актуально.

В работе изучены кислотные свойства поверхности различных марок УДА,<sup>2</sup> адсорбция на них солей металлов: хрома(III,VI), золя железа(III), молибдена(VI), которая при выбранных условиях (5–10 мл 0.01 моль/л раствора адсорбата, 0.05 г УДА) лежит в пределах 10–60 % от начальной концентрации реагента соответственно. Изотермы сорбции солей с помощью программы Origin аппроксимированы уравнением Фрейндлиха. Адсорбция красителей (эозин, флуоресцеин, метиленовая синь) из разбавленных растворов ( $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л) достигает 95 %. Адсорбция нитрофенола, нитробензола на модифицированном катионами металлов и золем железа(III) УДА повышается по сравнению с адсорбцией на исходном наноалмазе примерно на 10 %. Фенол в подобных условиях не адсорбируется на исходном и модифицированном УДА. Вероятно, большая сорбция нитрофенола и нитробензола на наноалмазе связана с наличием сильно полярной и гидрофобной NO<sub>2</sub>-группы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Потапенко Ю.Н., Скорик Н.А., Плотников В.М., Спицын Б.В. Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2006. – С. 321–323.

2. Скорик Н.А., Кривокубов А.Л., Карженевский А.П., Спицын Б.В. *Физико-химия поверхности и защита материалов*, 2011, **47**, 51.

**ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП  
БИОЛОГИЧЕСКИХ И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ**  
**Сагидуллин А.К., Шелудякова Л.А., Смоляков Б.С., Левченко Л.М.,  
Молюков П.Б.\***

*Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева, 630090,  
г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева 3, Lexyukus@ya.ru*

*\* - Северский Технологический Институт НИЯУ «МИФИ», 636070, г. Северск  
Томской обл., пр. Коммунистический 65*

Проблема загрязнения природных вод токсичными металлами (ТМ) остается актуальной как в России, так и во многих регионах мира. Для извлечения ТМ из загрязненных вод широко используют сорбционные технологии. С учетом ряда требований (эффективность сорбции ТМ из растворов низкой концентрации, доступность, возможность циклического использования) биосорбенты на основе различных биоматериалов привлекают особое внимание. Сорбционные свойства биосорбентов зависят от состава поверхностных функциональных групп (ПФГ). Данная работа посвящена применению методов потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии для комплексной характеристики ПФГ двух объектов: корней водного гиацинта (*Eichhornia crassipes*) и промышленного сорбента НУМС (нанопористый углеродный модифицированный сорбент) в отношении сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  из водных растворов. Эффективность сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  оценивали с использованием метода инверсионной вольтамперометрии (анализатор ИВА-3), ИК-спектры получены на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000, потенциометрическое титрование выполняли с применением иономера «Мультитест» ИПЛ 113.

Эффективность сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  обоими сорбентами зависит от pH раствора. Такая зависимость характерна для многих сорбентов в отношении ряда ТМ, в связи с чем возникает задача выявления ПФГ, ответственных за связывание протонов и ТМ. Методом ИК-спектроскопии в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  были исследованы следующие образцы: исходные (сухие), депротонированные (вымоченные в NaOH), протонированные (вымоченные в HCl) и сорбировавшие  $\text{Cu}^{2+}$ . Сравнение спектров исходных образцов выявило наличие различных ПФГ (карбоксильных R-COOH, гидроксильных R-OH, лактонных R=O и других) при разном их соотношении на поверхности обоих сорбентов. При сопоставлении спектров протонированных, депротонированных сорбентов и образцов, сорбировавших  $\text{Cu}^{2+}$  выявлены основные ПФГ, которые принимали участие в реакциях обмена ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Использование метода кислотно-основного потенциометрического титрования позволило определить концентрации данных ПФГ и константы их протонирования.

Полученные данные позволяют объяснить как отличия в сорбционной способности исследованных сорбентов, так и ее зависимость от pH раствора. По результатам работы можно заключить о перспективности использования биосорбента на основе корней водного гиацинта для очистки загрязненных вод.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИИМИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ ЦЕЛОСТНОСТЬ ПОКРЫТИЯ ЗА СЧЕТ ЗАЖИВЛЕНИЯ МИКРОДЕФЕКТОВ И МИКРОТРЕЩИН

Садуакасова А., Худайберген Б., Муздубаева А., Искаков Р.

Казахстанско-Британский технический университет, Толе би 59, Алматы, 050000 E-mail: r.iskakov@kbtu.kz

Самовосстанавливающиеся полимеры, содержащие микро-инкапсулированные заживляющие вещества (термо- или фотополимеризуемые мономеры) имеют большие перспективы по приданию материалам длительных эксплуатационных свойств<sup>1</sup>. В данной работе нами получены образцы самозаживляющихся пленок путем перемешивания микрокапсул, которые содержат триметилпропан-триакрилат и фотонициатор полимеризации – Darocur 1173, с 25%-ым раствором алициклического полиимида PolyAB<sup>2</sup>.

Самовосстанавливающиеся пленки были получены путем механического перемешивания микрокапсул с 25%-ым раствором алициклического полиимида PolyAB в диметилацетамиде с последующим нанесением на поверхность стекла равномерно тонким слоем 20-100 микрон. Данные образцы обладают высокой возможностью к самовосстановлению, при нанесении на поверхность пленки микро надреза с дальнейшим облучением в течение 20 минут под ультрафиолетом. Исследование на самозаживление проводили путем нанесения на поверхность пленок микро надреза с последующей экспозицией в течение 20 минут под кварцевой лампой марки ДР-500М при силе тока в 4А. Полученные изменения пореза были зафиксированы на микроскопе Leica

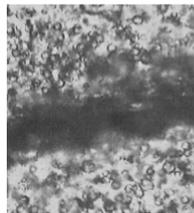
При разрушении микрокапсул, содержащих ТМПТА, которые находятся в объеме ПИ, мономер выделяется наружу. После экспонирования образцов пленок под воздействием УФ-излучения кварцевой лампой ДР-500М при силе тока на дросселе 4А, заметно изменение толщины пореза пленок. Для лучшего фиксирования эффекта «самозаживления» мы фиксировали изменения после 10 мин экспозиции под УФ-излучением.



До



10 мин



20 мин

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. R. Kessler, N. R. Sottos and S. R. White, Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 34, 8, 743-753, 2003.
- 2 В.А. Zhubanov, R.M. Iskakov, R.B. Sarieva, M.J.M. Abadie, Rus. J. Applied Chemistry, 80 (5), 833-837, 2007

## НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ДОПИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ: ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛ-НОСИТЕЛЬ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

**Садыков В.А.<sup>а</sup>, Мезенцева Н.В.<sup>а</sup>, Зевак Е.Г.<sup>а</sup>, Лунин В.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия e-mail: sadykov@catalysis.ru

<sup>б</sup>Московский Государственный Университет, ул. Ленинские горы, Москва,

Нанокристаллические допированные оксиды церия-циркония, промотированные металлами платиновой группы или Ni, являются перспективными катализаторами таких каталитических процессов как трансформация углеводов в водород или синтез-газ путем частичного окисления, паровой, углекислотной и смешанной конверсии, паровой конверсии CO и др.

В данной работе нанокристаллические образцы оксидов церия-циркония, допированные Pr, La или Sm, были синтезированы с использованием метода Пекини. Pt или Ru (1-5 вес.%) и/или Ni (2-8 вес.%) были нанесены на оксидные носители методом пропитки по влагеомкости. Структурные и поверхностные свойства катализаторов были исследованы методами ПЭМ, РФА, РФЭС, ИКС адс. СО. Подвижность и реакционная способность кислорода в оксидах были охарактеризованы методами изотопного обмена (включая <sup>18</sup>O SSITKA), CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> ТПВ, реокисления O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Каталитические свойства образцов были исследованы в реакциях углекислотной конверсии и частичного окисления метана при коротких временах контакта.

Выявлены ключевые факторы, определяющие активность и стабильность таких систем, включая наноструктуру носителей и взаимодействие металл-носитель (декорирование, эпитаксия, образование поверхностных сплавов, диффузия кислорода по границам доменов, спилловер), разработаны методы синтеза, позволяющие управлять как свойствами составляющих компонентов, так и взаимодействиями между ними.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kašpar J., Fornasiero P., in: *Catalysis by Ceria and Related Materials*; (A. Trovarelli, Ed.), 2002, Imperial College Press, London, UK, p. 217.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-НЦНЛ, 09-03-93112.

## УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

**Саенко Е.В., Кондрашова Н.Б., Лебедева И.И., Вальцифер В.А.**

*Институт технической химии Уральского отделения Российской Академии Наук,  
614013, Пермь, Академика Королева, 3  
e-mail: saenko\_ekaterina@mail.ru*

В последние годы в химии пористых материалов интенсивно развивается направление, связанное с синтезом мезопористых оксидов кремния и металлокомпозитов на их основе. Их специфические свойства открывают широкие возможности для создания новых эффективных катализаторов, сенсорных систем, препаратов с высокой биологической активностью для применения в промышленности, медицине и сельском хозяйстве<sup>1,2</sup>. Успехи в научном исследовании и использовании оксидов с размерами частиц наноуровня в значительной мере зависят от методов синтеза. При этом одной из важнейших проблем является синтез наноматериалов с частицами заданного размера, узким распределением пор по размерам, устойчивой структурой, в течение длительного времени, сохраняющих сорбционную ёмкость и высокую каталитическую активность. В работе разработаны физико-химические основы целенаправленного синтеза мезопористого диоксида кремния с воспроизводимыми заранее заданными свойствами. За счет модифицирования и введения в систему структурообразующих темплатов достигнуто изменение типа структуры мезопористого диоксида кремния (кубическая МСМ-48, гексагональная МСМ-41, SBA-15, ламеллярная МСМ-50), размера пор от 2 до 15 нм, их узкого распределения и величины удельной поверхности в диапазоне 600-1700 м<sup>2</sup>/г<sup>3,4</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Meynen V., Cool P., Vansant E.F., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **125**, 170.
2. Zeng W., Qian X.F., Zhang Y.B., Yin J., Zhu Z.K., *Materials Research Bulletin*, 2005, **40**, 766.
3. Лебедева И.И., Кондрашова Н.Б., Карманов В.И., Саенко Е.В., Стрельников В.Н., *Журнал прикладной химии*, 2010, **83 (8)**, 1308.
4. Кондрашова Н.Б., Лебедева И.И., Саенко Е.В., Вальцифер В.А., *Журнал прикладной химии*, 2010, **83 (8)**, 1320.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 10-03-00026, 11-03-96035 и программы Президента РФ – грант МК-3116.2010.3.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

**Салиева К.Т., Салиева З.Т.**

*Кыргызско-Турецкий университет «Манас», 720044, г. Бишкек, пр. Мура, 56  
kalipa65s@mail.ru*

*Кыргызский государственный технический университет им И.Раззакова, 720044,  
г. Бишкек, пр. Мура, 44*

В настоящее время диметилсульфоксид (ДМСО,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ) вызывает широкий научный и практический интерес. Это обусловлено тем, что благодаря наличию в молекуле двух электронодонорных атомов серы и кислорода ДМСО является активным комплексообразующим лигандом, и обладает широким спектром биологической и терапевтической активности.

В данной работе изучены взаимодействие солей металлов магния, цинка и марганца с ацетамидом ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ) в спиртовой среде и ДМСО, а также исследованы физико-химические свойства синтезированных координационных соединений.

Синтез координационных соединений проводили методом изотермической растворимости при  $25^\circ\text{C}$ .

На основании ИК - спектроскопических данных выявлен характер и место локализации связей в комплексных соединениях металлов: координация ацетамида с ионом металлов осуществляется через атом кислорода карбонильной группы, координация ДМСО осуществляется через атом кислорода сульфоксидной группы.

Термогравиметрическим методом показано, что термоэффекты свидетельствуют разложению соединения с плавлением, удалению молекулы лигандов и окислению полупродуктов распада. Остаточным продуктом является оксиды металлов. Также изучены кинетики процесса разложения соединения. Рассчитанные энергии активации по кривой ДТА, ДТГ, ТГ хорошо согласуются с данными термогравиметрии.

Проведены квантово-химические расчеты оптимизации электронных и геометрических параметров комплексов,  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ . Из рассмотрения пространственного строения, распределение зарядов на атомах, порядков связей, валентных углов, энергий образования и значений дипольных моментов, исследуемых комплексов соединение  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2$  можно характеризовать как тетраэдрического строения, а соединению  $\text{MnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$  более выгодным является квадратно-планарное строение комплексов.

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА МАССООТДАЧИ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

**Салимов З.С.,<sup>а</sup> Абдурахмонов О.Р.,<sup>а</sup> Сагдуллаев Ш.Ш.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии АН РУз, 100170, Ташкент, ул. Мирзо Улужбека 77а, e-mail: azi100@mail.ru.

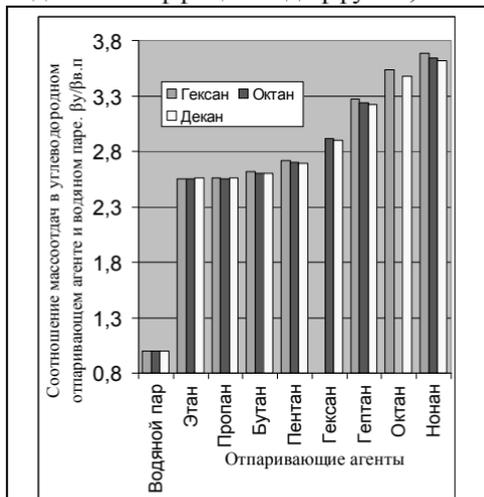
<sup>б</sup>Институт химии растительных веществ АН РУз, 100170, Ташкент, ул. Мирзо Улужбека 77.

Количество распределяемой массы при ректификации описывается уравнениями закона Фика и конвективной диффузией.

Выражение для определения коэффициента массоотдачи  $\beta_{II}$  выведено из уравнения для определения диффузионного критерия Нуссельта<sup>1,2</sup>:

$$\beta_{II} = (Nu_{д} \cdot D) / l.$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $l$  – характерный линейный размер.



Степень интенсификации массоотдачи в паровой фазе относительно водяному пару при отпаривании гексана, октана и декана.

Применение в место водяного пара углеводородного отпаривающего агента меняет параметры процесса диффузии распределяемого компонента и значения характеризующих критерий. Распределяемые компоненты при расчете коэффициента массоотдачи в паровой фазе были: гексан, октан и декан. В качестве отпаривающих агентов использованы водяной пар и парафиновый ряд углеводородов молекулами углерода  $C_2 - C_9$ .

Результаты этих сравнений приведены в виде диаграммы на рисунке. Увеличение значения соотношений коэффициентов массоотдачи составил порядка 2,5 раз при сравнении с этаном.

А при сравнении с высокомолекулярными углеводородами (отпаривающий агент - нонан) степень интенсификации массоотдачи возрос до 3,6 раз.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. - М.: Химия, 1971. -С. 745.
2. Плановский А.Н., Николаев П.И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. 2-е изд. перераб. и доп. -М.: Химия. 1972. -С 496.

Работа при финансовой поддержке, проект 09-21-222/026

**РАСТВОРИМОСТЬ Ga В ПЛЕНКАХ PbTe, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ «ГОРЯЧЕЙ СТЕНКИ»****Самойлов А.М.,<sup>а</sup> Беленко С.В.,<sup>а</sup> Долгополова Э.А.,<sup>а</sup> Сыноров Ю.В.,<sup>б</sup> Ховив А.М.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Воронежский государственный университет, 394006, Воронеж,  
Университетская пл., 1  
e-mail: samoylov@chem.vsu.ru

<sup>б</sup>Воронежская государственная технологическая академия, 394000,  
Воронеж, пр. Революции, 9

Монокристаллы и пленки PbTe, легированные металлами III A группы Периодической системы Д.И. Менделеева, обладают уникальными электрофизическими свойствами<sup>1</sup>. В частности, для них характерна стабилизация (пиннинг) уровня Ферми, что делает эти объекты нечувствительными к присутствию примесных атомов других элементов.

Целью настоящей работы явилось определение границ области растворимости Ga в пленках PbTe, синтезированных при помощи модифицированного метода «горячей стенки» на Si-подложках<sup>2</sup>.

Результаты изучения количественного состава пленок  $Pb_{1-y}Ga_yTe$  (толщиной 0,7 – 5 мкм) свидетельствуют, что в зависимости от соотношения парциальных давлений металлических компонентов, которое можно задавать температурой и составом расплавов  $Ga_{1-x}Pb_x$ , содержание галлия  $y_{Ga}$  в полученных образцах изменяется в интервале от  $0,0004 < y_{Ga} < 0,045$ . Изменяя соотношение значений суммарного давления металлических компонентов и парциального давления халькогена, можно синтезировать слои  $Pb_{1-y}Ga_yTe$ , в которых содержание Te изменяется в пределах от 0,495 до 0,515 мольн. д.

Методами РФА, РЭМ и ЛРСА доказано, что предельное содержание Ga в гомогенных пленках  $Pb_{1-y}Ga_yTe$  не превышает  $y_{Ga} = 0,011 \pm 0,0005$ . Показано, что при изучении растворимости Ga в PbTe необходимо рассматривать не только квазибинарный разрез PbTe – GaTe, но и другие политермические разрезы: PbTe – Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и PbTe – Ga<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. Установлено, что область гомогенности твердых растворов Ga в PbTe имеет асимметричную форму относительно квазибинарного разреза PbTe – GaTe. При этом с увеличением содержания Te в пределах области гомогенности пленок  $Pb_{1-y}Ga_yTe$  повышается растворимость Ga в матрице PbTe.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Lead Chalcogenides: Physics and Applications*. Ed. D. Khohlov. – New York: Gordon & Breach, 2002. – 687 p.
2. Ugai Ya.A., Samoylov A.M., Sharov M.K., Tadeev A.V. *Thin Solid Films*, 1998, **336**, 196.

## МИКРОСТРУКТУРА ПЛЕНОК PbTe, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ Si (100) И BaF<sub>2</sub> (100)

Самойлов А.М., Беленко С.В., Сирадзе Б.А., Агапов Б.А.,  
Долгополова Э.А.

Воронежский государственный университет, 394006, Воронеж,  
Университетская пл., 1  
e-mail: samoylov@chem.vsu.ru

Разработка надежных методов синтеза качественных тонких пленок узкозонных полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$  на кремнии, который до настоящего времени остается основным материалом современной микроэлектроники, позволит создать гибридные интегральные схемы, одновременно включающие в себя элементы регистрации инфракрасного (ИК) – излучения, а также систему обработки детектируемого сигнала<sup>1</sup>.

Целью настоящей работы является изучение влияния физико-химических параметров подложек Si (100) и BaF<sub>2</sub> (100), величин несоответствия параметров кристаллической решетки и степени их структурного совершенства на реальную микроструктуру, субструктуру поверхности и механизмы роста тонких пленок теллурида свинца, синтезированных при помощи модифицированного метода «горячей стенки»<sup>2</sup>.

Степень предэпитаксиальной подготовки контролировали при помощи АСМ. По данным ЛРСА все синтезированные пленки PbTe/Si (100) и PbTe/BaF<sub>2</sub> (100) имели состав, соответствующий стехиометрическому соотношению Pb и Te. Сопоставление результатов рентгенографического исследования слоев PbTe, выращенных на подложках Si (100) и BaF<sub>2</sub> (100) при одинаковых технологических режимах, показало, что все изученные пленки были монокристаллическими и имели строго выраженную ориентацию (100). Было установлено, что гетероструктуры PbTe/Si (100) характеризуются азимутальной разориентацией от оси текстуры на величину ~ 20°. Точечный характер электронограмм пленок PbTe/BaF<sub>2</sub>(100) свидетельствует о высокой степени гетероэпитаксии. Эпитаксиальное соотношение между пленкой PbTe и подложкой BaF<sub>2</sub>: (100),[011]PbTe || (100),[011] BaF<sub>2</sub>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Zimin S. P, Gorlachev E. S, Amirov I. I., Gerke M. N., Zogg H., Zimin D. *Semi-cond. Sci. Technol*, 2007, **22**, P. 929.
2. Ugai Ya.A., Samoylov A.M., Sharov M.K., Tadeev A.V. *Thin Solid Films*, 1998, **336**, 196.

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 09-03-97561-р\_центр\_a

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

**Саркисов П.Д.<sup>а</sup>, Сигаев В.Н.<sup>а</sup>, Палеари А.<sup>аb</sup>, Михайленко Н.Ю.<sup>а</sup>, Орлова Л.А.<sup>а</sup>**

*<sup>а</sup>Международная лаборатория функциональных материалов на основе стекла, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9,*

*<sup>b</sup>Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Via R. Cozzi 53, I-20125 Milano, Italy  
e-mail: glas@rctu.ru*

Стеклокристаллические материалы – ситаллы и композиты на основе ситалловых матриц относятся к классу тугоплавких материалов и составляют самостоятельное направление неорганического материаловедения, интенсивно развивающееся в ведущих странах мира. Анализ современных тенденций развития техники и обобщение мировых достижений в области стеклокристаллических материалов позволяет выделить наиболее значимые и перспективные направления их применения - авиакосмическая техника, транспорт, информационные технологии, фотоника, медицина и др.

Результатом проведенных в РХТУ им. Д.И. Менделеева научных и технологических исследований явилось развитие теоретических представлений о химических, фазовых и структурных превращениях в ситаллообразующих системах; разработка технологических основ синтеза ситаллов и композитов нового поколения; создание многофункциональных стеклокристаллических материалов технического и медико-цингового назначения.

Наиболее перспективными из разработанных материалов являются: высокотемпературная бесщелочная стеклокерамика с комплексом повышенных термических, механических и диэлектрических характеристик для радиопрозрачных элементов летательных аппаратов;

оптически прозрачные композиты типа «стекло-сегнетоэлектрик» с регулируемыми нелинейно-оптическими свойствами для оптоэлектронной техники, информационных и коммуникационных систем;

биологически активные имплантационные стеклокристаллические материалы с регулируемой в широком диапазоне резорбируемостью для восстановительной и заместительной костной хирургии.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК 02.740.11.0412), гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-8009.2010.3), гранта Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования (проект 11.G34.31.0027).

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ И ПСЕВДОПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ КАЛИКСАРЕНОВ ДЛЯ АНАЛИЗА СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

**Сафина Г.Д., Зиганшин М.А., Горбачук В.В.**

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, Россия, safina\_goulnaz@mail.ru*

Наличие предорганизованной полости каликсаренов и их способность образовывать соединения включения типа «гость-хозяин» с нейтральными органическими «гостями» обуславливает широкое применение этого класса соединений в создании сенсорных устройств, систем хранения и разделения газов. Способность каликсаренов и их клатратов претерпевать псевдополиморфные и полиморфные переходы и, тем самым образовывать структуры различного строения и состава, способствует расширению существующих и созданию новых областей их применения.

Целью данной работы является создание систем качественного и количественного анализа смесей органических компонентов с использованием псевдополиморфных и полиморфных переходов различных производных каликсаренов.

Наличие псевдополиморфного перехода образования клатрата производного трет-бутилтиакаликс[4]арена с бензолом при низкой термодинамической активности «гостя» и низкая термическая стабильность клатратов данного каликсарена с органическими соединениями позволили создать селективный сенсор на пары бензола. С помощью QCM-сенсоров было показано, что связывание паров бензола каликсареном протекает в две ступени, в отличие от одноступенчатого связывания паров других органических соединений. Причем, была установлена зависимость изменения формы ступенчатого сенсорного отклика от содержания бензола в смеси с другими компонентами.

Обнаружено, что образование различных полиморфных структур клатратов трет-бутилкаликс[6]арена с парами органических соединений может быть использовано для определения содержания компонентов в бинарных смесях. Методом совмещенного ТГ/ДСК/МС анализа были установлены зависимости величин тепловых эффектов разложения клатратов от содержания компонентов в смесях: бензол/ц-гексан, хлороформ/четырёххлористый углерод.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01215 и Государственного контракта с Министерством образования и науки РФ № 14.740.11.0377.

## ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛЕВЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

**Сафонова Л.П.,<sup>а,б</sup> Шмуклер Л.Э.,<sup>а</sup> Федорова И.В.,<sup>б</sup> Фадеева Ю.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук,  
153045, Иваново, ул. Академическая, 1,  
e-mail: lps@isc-ras.ru*

<sup>б</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000,  
Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7*

Получены стабильные во времени протон-проводящие гелевые электролиты на основе полиметилметакрилата (ПММА), допированного растворами неорганических (фосфорная, серная) и органических (бензойная, салициловая) кислот в N,N-диметилформамиде (ДМФА). Полученные гелевые электролиты термически стабильны до температуры ~ 90°C.

Методом спектроскопии электрохимического импеданса определена ионная проводимость полученных гелей в температурном интервале 25 – 65°C. Обнаружено, что для гелей состава ~ 9мас.% ПММА – [0.1М кислоты - ДМФА] удельная электропроводность убывает в ряду кислот: серная > салициловая > фосфорная > бензойная. Для гелевых электролитов на основе растворов неорганических кислот определена вязкость и исследовано влияние концентрации кислоты и полимера, а также молекулярной массы ПММА на электропроводность. Электропроводность полученных гелей выше электропроводности растворов кислот, используемых для их приготовления, что позволяет предположить об участии полимерной матрицы в процессе переноса протона по гроттусовскому механизму. Рассчитанные значения энергии активации электропроводности ниже энергии активации вязкого течения, что также свидетельствует о значительном вкладе гроттусовского механизма в процесс переноса протона в полученных гелевых электролитах.

С целью изучения характера межчастичных взаимодействий в системе и механизма протонной проводимости было проведено ИК-спектроскопическое (метод НПВО) исследование и методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d, p)) рассчитаны структурные и энергетические характеристики гетерокомплексов (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)*n*-ДМФА (*n*=1, 2). Проанализированы изменения геометрических параметров комплексов, оценены величины энергий межмолекулярных взаимодействий. Методом НВО-анализа изучено образование водородных связей между молекулами кислоты и ДМФА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-03-00311-а.

## ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФТОРИДОВ РЗЭ

**Сафронихин А.В., Эрлих Г.В., Кузьмина Н.П., Лисичкин Г.В.**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3,  
e-mail: safronikhin@yandex.ru*

Разработка методов химического модифицирования поверхности ионных кристаллов может способствовать созданию новых функциональных материалов. В нашей работе изучены процессы взаимодействия органических соединений (ацетилацетон, дибензоилметан, фенантролин, лимонная кислота, 4-(2-пиридилазо)резорцин, ксиленоловый оранжевый, аминокислоты) с нанокристаллами фторидов РЗЭ как модельными ионными соединениями. Фториды РЗЭ представляют интерес, в частности, как агенты для визуализации клеток и тканей и диагностические препараты для магнитно-резонансной томографии.

В работе рассмотрено модифицирование заранее полученных наночастиц фторидов РЗЭ и модифицирование в процессе их синтеза. На примере частиц  $\text{LaF}_3$  и  $\text{EuF}_3$  размером 10–20 нм показано, что в первом случае модифицирование может быть осуществлено различными методами: сорбцией модификатора из раствора, пропиткой, механохимической активацией. Образование комплексов модификатора с поверхностными ионами металла подтверждено методами спектроскопии диффузного отражения, ИК и люминесцентной спектроскопии. Изучена кинетика образования и устойчивость этих комплексов.<sup>1</sup>

Для модифицирования наночастиц фторидов РЗЭ в процессе их синтеза использовали лимонную кислоту, а также ряд природных аминокислот. Показано, что связывание модификатора с поверхностью обусловлено образованием комплексов ионов металлов кристаллической решетки с карбоксильными группами модификатора.<sup>2</sup> Сорбция модификатора оказывает влияние на процессы роста первичных частиц, что определяет их форму и размер. Органические кислоты проявляют стабилизирующее действие на наночастицы фторидов РЗЭ, позволяя получать их достаточно концентрированные водные дисперсии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Safronikhin A., Ehrlich H., Shcherba T., Kuzmina N., Lisichkin G. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, **377**, 367.
2. Safronikhin A., Shcherba T., Ehrlich H., Lisichkin G. *Applied Surface Science*, 2009, **255**, 7990.

Работа при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-00875-а.

## ДИНАМИЧЕСКИЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Сафронов С. А., Чепурнова Е. В., Рожнова А. Д.**

*Волгоградский государственный технический университет,  
400131, Волгоград, проспект Ленина 28,  
e-mail: sergeys86@mail.ru*

Перспективным направлением полимерного материаловедения является разработка новых видов динамических термоэластопластов (ДТЭП), полученных динамическим смешением и динамической вулканизацией эластомера и термопласта<sup>1</sup>. Применение хлорированных полимеров, а в частности хлорсульфированного полиэтилена в качестве эластомерной составляющей позволит расширить эксплуатационную область ДТЭП<sup>2</sup>.

Цель работы заключалась в получении смесевых и динамически вулканизированных ТЭП на основе хлорсульфированного полиэтилена и полиэтилена высокого давления и изучении их свойств. ДТЭП изготавливались в смесители периодического действия типа «Брабендер» при температуре выше температуры плавления термопласта, для вулканизации эластомерной составляющей использовалась метоллоксидная вулканизирующая система.

В результате проведенной работы получены смесевые и динамически вулканизированные ТЭП на основе хлорсульфированного полиэтилена и полиэтилена высокого давления. Реологическое поведение ТЭП позволяет сделать вывод о возможности переработки их литьевыми методами. Полученные материалы обладают высокими деформационно-прочностными характеристиками, устойчивы к действию агрессивных сред. Установлена возможность структурирования композиции в процессе получения и переработки без использования вулканизирующей системы. Предложены методы рецептуростроения и технологические приемы получения ДТЭП. Показана большая привлекательность полученных материалов по сравнению с широко изученными композициями на основе олефиновых каучуков.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пол Д. Р., Банкел К. Б. Полимерные смеси. Т. 2. СПб.: Научные основы и технологии, 2009.- 606 с.
2. Донцов А. А. Хлорированные полимеры.- М.: Химия, 1979.- 232 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКИХ РЕЗИН УСИЛЕННЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ

**Свидерская Т.Д., Долинская Р.М.**

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», ул. Свердлова 13а, г. Минск,  
Республика Беларусь slugalik@mail.ru*

Полифункциональные ароматические олигомеры обладают комплексом специфических свойств (например, термостойкостью), а также высокой реакционной способностью в различных химических превращениях.

В данной работе были использованы олигогидроксинафтилены (ОГН), в каждом элементарном звене которых содержатся реакционноспособные фенольные гидроксильные группы.

ОГН – это порошки темного-коричневого цвета, хорошо растворимые в полярных органических растворителях.

В работе ОГН использованы в качестве активной добавки для получения резиновых смесей на основе бутадиев-нитрильного каучука. Резиновые смеси изготавливали по стандартной рецептуре, в которой технический углерод (частично или полностью) заменен на ОГН. Содержание ОГН в смеси составляло от 5,0 до 45 мас.ч на 100 мас.ч каучука.

Установлено, что введение в состав резиновых смесей ОГН взамен техуглерода приводит к увеличению прочностных показателей (условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве). Кроме того, увеличивается термостойкость и срок службы резин, что, вероятно, связано со структурой ОГН.

Таким образом, использование олигогидроксинафтиленов позволило синтезировать резины с повышенными термостойкостью и прочностными показателями.

Работа выполнена в рамках ГППНИ «Композиционные материалы».

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И БЕЛИМОСТИ ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Севастьянова Ю.В.

ФГАОУ ВПО Северный (Арктический) Федеральный университет  
163002 г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17,  
y-sevastyanova@yandex.ru

В настоящее время одним из основных направлений в развитии технологии производства сульфатной целлюлозы является снижение расхода диоксида хлора, используемого при отбелке, что позволяет уменьшить количество адсорбируемых органических галогенов в сточных водах и содержание остаточного общего органического хлора в беленой целлюлозе. Считается, что способность целлюлозы к отбелке, т.е. расход белящих реагентов на единицу Каппа лиственной небеленой целлюлозы, обусловлена реакционной способностью остаточного лигнина и содержанием групп гексенурановых кислот (групп НехА)<sup>1</sup>.

В связи с этим, работа по исследованию влияния условий варки на способность целлюлозы к отбелке, содержание групп гексенурановых кислот, содержание и структуру остаточного лигнина сульфатной целлюлозы, полученной из древесины лиственных пород произрастающих в северной климатической зоне России, является актуальной.

Цель исследования – установить параметры варки, обеспечивающие получение сульфатной лиственной целлюлозы повышенной белимости, которая, в свою очередь, обусловлена структурой остаточного лигнина и уровнем содержания групп гексенурановых кислот.

В ходе эксперимента установлено:

– что основным фактором, влияющим на белимость лиственной сульфатной целлюлозы, в интервале значений числа Каппа 22–14, являются изменения в структуре остаточного лигнина, а не изменения содержания групп НехА. В образцах целлюлозы, имеющих повышенную белимость, в структуре остаточных лигнинов снижается содержание карбонильных групп (в том числе в составе хинонов) а также конденсированных структур типа дибензодиоксинов.

– что параметры варки, обеспечивающие высокую реакционную способность лигнина и белимость целлюлозы, одновременно приводят к повышению содержания групп НехА. Показано, что снижение содержания групп НехА за счет изменения условий варки нецелесообразно.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Севастьянова Ю.В. Влияние условий варки на белимость лиственной сульфатной целлюлозы [Текст] / Л.А. Миловидова, Ю.В. Севастьянова // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2004. - № 9. - С. 64 – 65. – ISSN 0869 – 4923.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПИРОЛИЗОМ ПАРОВ ЭТАНОЛА

**Седловец Д.М., Редькин А.Н., Корепанов В.И.**

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем технологии  
микроэлектроники и особо чистых материалов РАН  
142432 Московская обл., г. Черноголовка, ул. Институтская, д. 6,  
e-mail: sedlovets@iptm.ru*

Графен является интересным материалом благодаря уникальным свойствам и широким перспективам практического применения.

Химическое осаждение из газовой фазы является одним из важнейших методов получения тонких углеродных пленок. Свойства осажденного графена сильно зависят от условий синтеза, таких как температура и время синтеза.

Эксперименты проводили при пониженном давлении в реакторе проточного типа. Установка состояла из горизонтальной трубчатой печи, системы контроля температуры, регуляторов расхода газов и форвакуумного насоса. В качестве подложки использовали медь. В ходе работы варьировали температуру и время синтеза. Затем измеряли электрическое сопротивление четырехточечным методом и способность пропускать свет с длиной волны 550 нм.

В результате работы показана возможность получения тонких углеродных пленок методом пиролиза этанола на медных подложках. Определена зависимость электросопротивления и оптической прозрачности от температуры синтеза. Полученные пленки обладают достаточной способностью проводить электрический ток и хорошо пропускают видимый свет.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Geim A. K., Novoselov K. S. Nature Materials 2007. V. 6. P.183.

## РАДИОИЗОТОПНЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

**Семенова А.А., Степченков Д.В., Баранов Н.Г., Нерозин Н.А.**

*Государственный научный центр Российской Федерации –  
Физико-энергетический институт, 249033, г. Обнинск,  
пл. Бондаренко, e-mail: semenova@ippe.ru*

ГНЦ РФ – ФЭИ проводит научные исследования в обеспечение технологий производства радиоизотопных хроматографических генераторов:  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{113}\text{Sn}/^{113\text{m}}\text{In}$ ,  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ .

При создании и совершенствовании технологий производства генераторов  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  (медицина - диагностика),  $^{113}\text{Sn}/^{113\text{m}}\text{In}$  (медицина - диагностика, наука и техника),  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  (медицина - терапия, наука) были изучены статика и динамика процессов адсорбции, проведен выбор оптимальных сорбентов.<sup>1</sup>

Генератор  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Разработан генератор международного уровня с активностью от 0,1 до 1 кюри, содержащий многослойный адсорбент, все характеристики качества соответствуют требованиям Российской и международным Фармакопеям.<sup>2-3</sup>

Генератор  $^{113}\text{Sn}/^{113\text{m}}\text{In}$ . Разработана технология производства генераторов высокой активности (до 20 ГБк) в режиме динамической адсорбции  $^{113}\text{Sn}$  и низким его содержанием в элюате ( не более  $10^{-3} - 10^{-4}$  %) для получения индиевых комплексов  $[\text{}^{113\text{m}}\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6\text{-nCl}_n]^{(3-\text{n})+}$  в растворе 0,05 н  $\text{HCl}$ .<sup>4</sup>

Генератор  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ . Установлены оптимальные параметры зарядки генераторов (масса сорбента, скорость пропускания зарядного раствора сорбционную колонку, объем элюента) Отработана технология производства активностью 100 – 1000 мКи. Разработана конструкция и технология производства централизованного генератора активностью до 5 Ки. Получено регистрационное удостоверение ФС 02032006/5395-06 на генератор как изделие медицинской техники.<sup>5</sup>

### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова А.А., Степченков Д.В., Баранов Н.Г., Соколов А.Б. *XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*, 2003, Казань, **2**, 415.
2. Басманов В.В., Соколов А.Б., Семенова А.А., Нестеров Б.В., Степченков Д.В. *Патент 2153357 РФ*, 2000.
3. Семенова А.А., Степченков Д.В., Баранов Н.Г., Шаповалов В.В., Анисимов В.И. *Всероссийская конференция «Современные проблемы ядерной медицины и радиофармацевтики»*, 2004, Дубна, 13.
4. Semenova A., Stepchenkov D., Basmanov V., Sokolov A., Nesterov B., Davydov G. *European Association of Nuclear Medicine Congress*, 2000, Paris, 1215.
5. Степченков Д.В., Баранов Н.Г., Шаркова О.В., Семенова А.А., Сулим Е.В., Нерозин Н.А., Поддубиенко В.П., Минко Ю.В. *«Радиохимия-2006»*, Дубна, 338.

## СИНТЕЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ «МОЛЕКУЛЯРНЫХ РОБОТОВ» ПОИСКА-НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВИРУСНЫХ НАНООБЪЕКТОВ

**Сербин А.В.<sup>а,б</sup> Карасева Е.Н.<sup>а,б</sup> Цветков В.Б.<sup>а,б</sup>**

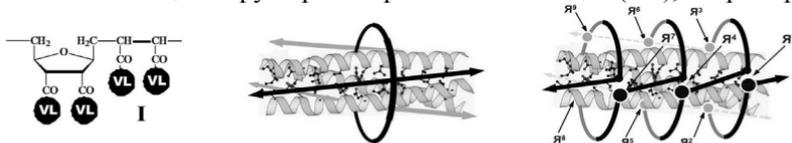
<sup>а</sup> НИИЗ Здоровья, 117042 Москва, бульвар Адмирала Ушакова, 14-209  
e-mail: heal@ahal.ru

<sup>б</sup> Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29

Рассмотрена стратегия направленного синтеза имитаторов молекулярно-информационных свойств природных биополимеров, но с новыми возможностями искусственного (негенетического) программирования макромолекул на противовирусную активность на принципах соразмерности, мимикрии и комплементарности вирусным наномишеням.

Иммуностимулирующая противовирусная активность, заложенная в структуре остова нуклеиновых кислот, воспроизведена *in vivo* в ряду карбоксикислотных агонистов, имеющих не нуклеотидную, но аналогичную организацию чередования в цепи фурановых и анионных компонент. Синтез выполнен на основе радикальной чередующейся сополимеризации малеинового ангидрида с рядом соответствующих мономеров под контролем агентов «необратимой» и обратимой (псевдоживой) передачи цепи.

Информационный потенциал модификации полимерной матрицы по боковым позициям (подобно белкам) был использован для искусственно программирования полимерных молекул на прямое узнавание и блокаду вирусных мишеней посредством разработки и прививки контролируемых комбинаций вирус-ориентированных лигандов (VL), например I:



В ряду нескольких сотен опытных образцов, содержащих комбинации пяти типов VL-структур разработаны новые высокоэффективные ингибиторы вирусов гриппа, герпеса, иммунодефицита человека (ВИЧ) и др. с индексами селективности *in vitro* до 7000. Вычислительное моделирование *in silico* методами докинга и молекулярной динамики выявило, в частности, механизмы и конкретные параметры оптимальной настройки структур типа I на эффективную (аксиально-копоясывающую, рис.) блокаду три-спиральных наномедиаторов слияния оболочки ВИЧ с мембранами клеток.

Полученные результаты дают ценную информацию для прикладных разработок молекулярных роботов поиска - блокады вирусных нанообъектов (например, медиаторов слияния ВИЧ и других вирусов с клетками).

## ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГЕНЕРАЦИИ И РЕСУРСА РАБОТЫ ЛАЗЕРНО-АКТИВНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ РОДАМИНА 6Ж В СОПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЕ

**Серова В.Н.<sup>а</sup>, Наумов А.К.<sup>б</sup>, Идрисов Р.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Казанский государственный технологический университет,  
420015, Казань, ул. К. Маркса, 68, vnserova@rambler.ru

<sup>б</sup>Казанский государственный университет,  
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18

Развитие новых научно-технических направлений (зондирования атмосферы и др.) связано с использованием лазеров на красителях, обеспечивающих возможность плавной перестройки частоты излучения. Это диктует необходимость создания надежных в эксплуатации новых вариантов лазерно-активных сред (ЛАС) - на красителях в полимерной матрице - взамен жидкостных ЛАС. Для реализации преимуществ этого нового класса твердотельных ЛАС перед жидкостными системами красителей необходимо повышение их энергии генерации и стабильности под воздействием оптической (лазерной) накачки.

Характеристики лазерных красителей в различных полимерных матрицах и пути их модификации для повышения эксплуатационных свойств получаемых ЛАС приведены в монографии [1].

В данной работе в качестве модификаторов ЛАС на основе активированного родамином 6Ж сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты были исследованы арилзамещенные тиоуреидотиазолов, синтезированные в ИОФХ КНЦ РАН. Введение последних, как и названного красителя, в сополиметакрилатную матрицу, которая используется в выпускаемых промышленностью перестраиваемых лазерах [2], осуществлялось в процессе синтеза образцов - путем блочной радикальной сополимеризации мономеров. Результаты лазерных испытаний при использовании для накачки образцов излучения второй гармоники лазера на АИГ:  $\text{Nd}^{3+}$  (с длиной волны  $\lambda = 532$  нм) показали, что проведенная модификация приводит к заметному увеличению энергии генерации и генерационной фотостабильности (ресурса работы) ЛАС.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2010. - 538 с.
2. Жильцов В.И., Климаншина А.Г., Мнускин В.Е. и др. Журнал прикладной спектроскопии, 1986, 45, 35.

Работа в рамках аналитической ведомственной целевой программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы».

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО ЭПОКСИПИРРОЛОАЗЕПИНО[2,1-А]ИЗОИНДОЛ-6-ИЛА

**Сергеева Н.А.<sup>а</sup>, Сахаутдинов И.М.<sup>б</sup>, Галин Ф.З.<sup>а,б</sup>**

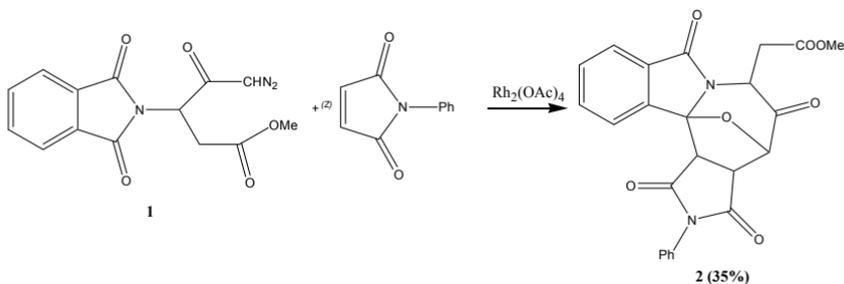
<sup>а</sup>Баширский государственный университет, 450076 Уфа, 3. Валиди, 32.

<sup>б</sup>Институт органической химии УНЦ РАН,

450054 Уфа, пр. Октября, 71.

E-mail: galin@anrb.ru

$\alpha$ -Диазокетоны широко используются для синтеза различных гетероциклов. Известно, что  $\alpha$ -дiazокетоны в присутствии каталитического количества ацетата родия трансформируются в карбонильные илиды, которые широко применяются для 1,3-дипольного циклоприсоединения<sup>1,2</sup>. Нами исследовано взаимодействие  $\alpha$ -дiazокетона **1**, полученного из  $\beta$ -метилового эфира N-фталилзамещенной аспарагиновой кислоты с N-фенилмалеимидом в присутствии ацетата родия.



Найдено, что реакция протекает с образованием гетероциклического соединения – метил(1,3,5,8-тетраоксо-2-фенил-1,2,3,3а,4,5,6,12с-октагидро-8Н-4,12b-эпокси-пирроло[3',4':3,4]азепино [2,1-а]изоиндол-6-ил)ацетата **2** с выходом 35%. Структура соединения установлена на основе анализа данных ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК-, масс-спектрометрии и элементного анализа.

### ЛИТЕРАТУРА

S.Muthusamy, J. Krishnamurthi, S. Babu, E. Suresh. *J. Org. Chem.* 2007, 72, 1252 – 1262.

G. Mehta, S. Muthusamy. *Tetrahedron* 58 (2002) 9477-9504.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-3756.2010.3) и федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт №14.740.11.0367).

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ $\alpha$ -ПИНЕНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Сидоренко А.Ю.<sup>1</sup>, Сеньков Г.М.<sup>1</sup>, Агабеков В.Е.<sup>1</sup>, Нгуен Динь Туен<sup>2</sup>,  
Ву Ан Туан<sup>2</sup>

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, 220141, Минск, ул. Скорины, 36  
mixa@ichnm.basnet.by*

*Институт химии Вьетнамской Академии Наук и Технологий, Ханой, Вьетнам  
tuengnyendinh2003@yahoo.com*

Каталитическая изомеризация  $\alpha$ -пинена позволяет получать ценные терпеновые углеводороды – камфен и дипентен, применяемые в медицинской, парфюмерной промышленности [1]. Значительный интерес представляет изучение природных материалов, которые могут быть использованы в качестве катализаторов этого процесса. Модифицирование таких материалов позволяет придать им новые каталитические свойства [2].

Исследованы модифицированные катализаторы на основе бентонита (Ben), диатомита (Dia) и природного алюмосиликата Республики Беларусь (Al-Si РБ). Для сравнения был использован промышленный алюмосиликат АС-36.

Модифицирование диатомита и бентонита проводили введением в их решетку атомов алюминия из  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  при  $450^\circ C$ , в течение 1,5-2 ч и количестве  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  от 0,4 до 0,7 г/г катализатора, а бентонит так же обрабатывали  $H_2SO_4$  (100 мл/г катализатора). Al-Si РБ активировали 10% раствором HCl (50 мл/г).

Процесс изомеризации  $\alpha$ -пинена осуществляли в присутствии 0,5 мас.% активированного Al-Si РБ и АС-36 при температуре  $130^\circ C$  и модифицированных Dia и Ben при  $140^\circ C$ , 1 мас.%.

Установлено, что диатомитовый катализатор (Dia), модифицированный алюминием при количестве  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  0,7 г/г Dia, как и бентонитовый (Ben), активированный серной кислотой более активен, чем Ben. За 5 ч реакции конверсия  $\alpha$ -пинена составила ~90%, концентрация камфена в изомеризате 38–45 мас.%, а дипентена 22–25 мас.%. На активированном Al-Si РБ за 6 часов реакции и конверсии  $\alpha$ -пинена ~90% концентрация камфена составила 52 мас.%, и 19 мас.% дипентена. При такой же конверсии  $\alpha$ -пинена на промышленном катализаторе АС-36 за 7 ч реакции концентрация камфена более низкая – 35 мас.%.

На всех исследованных катализаторах наибольшее содержание камфена в изомеризате, при одинаковой конверсии  $\alpha$ -пинена, достигается на активированном Al-Si РБ.

Показана возможность использования природного алюмосиликата РБ в качестве катализатора процесса изомеризации  $\alpha$ -пинена.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Агабеков В.Е., Сеньков Г.М. // Катализ в промышленности. 2007. №4. С.38
2. Volzone C., Masini O., Comelli N.A. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2005. Vol 93. P.296-300.

## МОНОКРИСТАЛЛЫ НИОБАТА ЛИТИЯ С МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫМИ СТРУКТУРАМИ

**Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Щербина О.Б., Калинин В.Т.**

*Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Академгородок, 26А, Апатиты, Мурманская обл., Российская Федерация  
Адрес эл. почты: sidorov@chemy.kolasc.net.ru*

Исследования тонких особенностей строения кристаллов с микро- и наноразмерными структурными образованиями, а также процессов самоорганизации кристаллической структуры может дать принципиально новые возможности в создании новых материалов интегральной и квантовой оптики. В данной работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и атомно-силовой микроскопии исследованы нано- микроразмерные структуры, тонкие особенности строения катионной и кислородной подрешеток в номинально чистых и легированных редкоземельными элементами (РЗЭ) монокристаллах ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) с разным отношением  $\text{Li/Nb}$  в зависимости от условий и способа выращивания, способов получения нано- микро- структур. В спектрах КРС кристаллов разного состава впервые обнаружены малоинтенсивные линии, ширины которых аномально уменьшаются с увеличением разупорядочения структурных единиц катионной подрешетки. Это свидетельствует о наличии аномальных тонких процессов упорядочения структурных единиц, происходящих при ее разупорядочении в целом. Существенное внимание уделено разработке метода одновременного изучения тонких особенностей структуры и фоторефрактивного эффекта в объеме монокристалла. Получена информация об изменении пространственного профиля структурных изменений в объемном монокристалле, вызванных как различного рода структурными дефектами, так и отдельно фоторефрактивным эффектом. Проанализировано поведение основных параметров линий в спектрах КРС номинально чистых и легированных монокристаллов, соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки, их связь с фоторефрактивным эффектом, с изменением дипольного момента. Показано, что интенсивность линии с частотой  $875 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода в октаэдрах  $\text{NbO}_6$ , чувствительна к дипольному упорядочению структурных единиц катионной подрешетки кристалла ниобата лития. Интенсивность этой линии увеличивается при увеличении дипольного упорядочения катионной подрешетки при изменении состава кристалла.

## НЕВИДИМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ВОЛОКНА И НЕТКАННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Симонов-Емельянов И. Д., Филатов Ю. Н., Люсова Л. Р.,

**Наумова Ю.А.**

*МИТХТ им. М. В. Ломоносова 119571 г. Москва, пр. Вернадского 86,  
simonov@mitht.rssi.ru.*

Полимерные нановолокна позволяют получать новые материалы со специальными свойствами и применять их в экстремальных условиях эксплуатации, решая проблемные задачи в различных областях техники.

Технология электроспиннинга - формирования невидимых глазом нановолокон из растворов полимеров, базируется на фундаментальных исследованиях быстроскоростных процессов деформирования полимеров при воздействии электрического поля в условиях перехода глобулярной структуры полимера в растворе в ориентированное состояние непосредственно в сформованном волокне.

В серии фундаментальных работ приведены данные о влиянии молекулярной массы полимеров и олигомеров разной химической природы на их термодинамическую совместимость с растворителями, вязкостные свойства и критические концентрации растворов, молекулярную подвижность, время релаксации и на процессы ориентации и дезориентации полимеров при электроформовании волокон.

Установлены количественные критерии для растворов и молекулярных характеристик полимеров, обеспечивающих устойчивой процесс создания ориентированных полимерных армированных структур в волокне, получения нановолокон и нетканых материалов с регулируемыми параметрами структуры.

Показаны возможности и установлены технологические параметры формования аэрозольных (дисперсных) и волокнистых полимерных систем.

Разработаны и оптимизированы технологии электроформования полимерных нановолокон с размерами от 50 до 500 нм и созданы опытные и промышленные установки с заданной производительностью получения нетканых волокнистых материалов в виде холстов и ориентированных структур с различной упаковкой полимерных нановолокон.

Волокнистые нетканые материалы на основе полимерных нановолокон нашли применение в виде ультратонких нанофильтров, высокоэффективных и селективных волокнистых наносорбентов, звуко- и вибропоглощающих элементов, армирующих элементов ПКМ, наногидрогелевых материалов медицинского и специального назначения, что позволило решить многие проблемные задачи только с их использованием.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА НАНОПОРОШКОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ

Синайский М.А., Самохин А.В., Корнев С.А.,  
Цветков Ю.В., Фадеев А.А.

*Институт металлургии и материаловедения РАН им А.А. Байкова, 119991,  
Москва, Ленинский пр-т, 49, sinaisky@imet.ac.ru*

Синтез в потоках термической плазмы является универсальным и эффективным методом получения нанопорошков элементов и их систем в результате конденсации из газовой фазы в контролируемой атмосфере – инертной, восстановительной и окислительной. В данной работе было осуществлено получение нанопорошков различных элементов и систем (W-C, Ti-N, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co, W) с использованием реактора с ограниченным струйным течением с электродуговым плазмотроном мощностью 25 кВт.

При формировании наночастиц в объеме реактора происходит изменение их дисперсного и фазового составов в результате различных процессов роста частиц (конденсация, коагуляция, спекание и агрегация). Управление этими процессами может обеспечиваться за счет изменения различных параметров работы реактора. При этом характеристики дисперсного состава нанопорошка в большей степени определяются закономерностями роста частиц по коагуляционному механизму. В некоторых случаях, в полученных нанопорошках могут присутствовать микронные частицы, образованные либо вследствие неполного испарения сырья, либо из-за неконтролируемого течения газодинамических процессов в реакторе.

Характеристики дисперсного состава нанопорошков определялись совокупностью следующих методов: РЭМ (FEI Quanta 3D FEG); лазерная дифракция (Malvern Mastersizer 2000) и фотокорреляционная спектроскопия (Malvern Zetasizer Nano); распределение по размерам ОКР рентгеновского излучения по методикам Селиванова-Смыслова и Селякова-Шерера; измерение удельной поверхности методом тепловой десорбции азота (метод БЭТ) на анализаторе Micromeritics TriStar 3000. Отработана методика фракционной классификации нанопорошков методами центрифугирования и седиментации в жидкой среде.

Обнаружено присутствие микронной фракции в получаемых нанопорошках (в количестве 0,2 ÷ 25 % масс.). Изучена морфология и элементный состав типовых частиц данной фракции, определены возможные механизмы их образования. Предложены решения для организации процесса, исключающие образование микронной фракции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00462).

## **РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ.**

**Ситников П.А., Кучин А.В., Рябков Ю.И., Белых А.Г, Васенева И.Н.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 167982 Сыктывкар, Первомайская 48  
sitnikov-pa @chemi.komisc.ru*

Проведено изучение физико-химических процессов протекающих при введении модифицированного неорганического компонента (сажевый углерод, углеродные нанотрубки, оксиды алюминия, кремния (кварц), титана, железа; природные алюмосиликаты) в эпоксиполимерную матрицу (на основе олигомеров ЭД-20, ЭХД, ПДИ-3А, УП-610), с последующей оптимизацией температурно-временного режима получения композиционного материала.

Исследованы физико-химические закономерности влияния химической природы олигомерных систем и особенностей строения неорганических компонентов на свойства композитов.

Наполнение полимерных матриц порошкообразными или волокнистыми частицами повышает механические – прочностные и упругие характеристики, что особенно проявляется в случаях использования субмикро- и нанодисперсных порошков углерода, оксида алюминия, а также углеродных нанотрубок.

Консолидация порошкообразных или упрочнение высокопористых материалов с использованием эпоксиполимерного связующего позволяет исследовать, а в последующем эксплуатировать изделия, на основе трудносжигаемых или термодеградирующих дисперсных материалов. В частности, перспективным является исследование электрофизических свойств ильменитов, пироксенов, ферритов для СВЧ техники.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №21 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» (2009-2011 гг.), Интеграционного проекта фундаментальных исследований УрО РАН «Разработка физико-химических основ создания термо-, тепло- и влагостойких эпоксиполимерных материалов с улучшенными упруго-деформационными характеристиками» (2009-2011 гг.).

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОГЕНОВ. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

**Скавыш И.А., Пестов С.М.**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии. Россия,  
119571, Москва, пр. Вернадского, 86. Skavysh\_ivan@mail.ru*

Жидкие кристаллы (ЖК) широко применяются в дисплейных технологиях. Для использования мезогенов в термографии и методах неразрушающего контроля необходимо иметь информацию о их теплофизических свойствах.<sup>1</sup> Синтезировано более 100000 соединений, образующих мезофазу.<sup>2</sup> Однако, полный набор физических свойств известен только для нескольких десятков мезогенов. Для решения этой задачи предложена схема расчета свойств, основанная на минимуме экспериментальной информации (молекулярная структура). При выборе групповых методов расчета их применимость сначала была проверена на “модельных веществах” (т.е. соединениях, имеющих структуру, типичную для каламитиков, и для которых были получены надежные данные). Методы, которые дали лучшее совпадение расчетных и экспериментальных значений, были проверены на ЖК. Проанализированы существующие методы для расчета температур и энтальпий фазовых переходов. Проведен сравнительный анализ схем расчета теплоемкости. Предложена схема расчета теплопроводности в нематической фазе (в объеме и в ориентированном состоянии).

Различные корреляционные зависимости проверены на большом объеме экспериментальных данных.<sup>3</sup> Точность прогноза достаточна для проведения инженерных расчетов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Томилин М.Г., Пестов С.М. *Свойства жидкокристаллических материалов.* – С.-Пб.: Политехника, 2005, 296 с.
2. Pestov S., Vill V. *Liquid Crystals.* / In: *Springer Handbook of condensed matter and materials data.* /ed.: W. Martienssen.- Berlin: Springer, 2005. 941.
3. Pestov S. *Physical properties of liquid crystals.* / *Landolt-Boernstein. N.S. VIII/5A. electron. edition.* - Berlin: Springer, 2003, 2780 p.

## СИНТЕЗ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

**Скачилова С.Я., Ермакова Г.А., Желтухин Н.К., Шилова Е.В.**

*Всероссийский научный центр по безопасности биологически активных веществ, 142450, Московская обл., г. Старая Купавна, ул. Кирова, 23, vnc@pc-club.ru.*

Особенности химико-фармацевтических производств обуславливают определённые требования к разработке синтеза лекарственных средств и осуществления этих синтезов в промышленности с получением высококачественных лекарственных препаратов. С применением реакций дезалкилирования и ацилирования нами разработаны новые методы синтеза и промышленные технологии ряда лекарственных препаратов.

В отличие от известных многостадийных методов синтеза дофамина нами осуществлён процесс дезалкилирования 2-(3,4-диметоксифенил)-этиламина хлористым водородом при атмосферном давлении. Изучение макрокинетики этого процесса позволило получать такой лабильный продукт, как дофамин, фармакопейной чистоты и с количественным выходом.

Исследование реакции ацилирования L-глутаминовой кислоты в неописанных в литературе системах растворителей позволило нам не только исключить рацемизацию в процессе ацилирования и выделения целевого продукта, но и ингибировать процесс циклизации аминокислоты. Установлены также условия деацилирования, циклизации и рацемизации N-ацетил-L-глутаминовой кислоты в D,L-глутаминовую кислоту. Исследования послужили основой создания технологии получения N-ацетил-L-глутаминовой кислоты, являющейся основным компонентом ноотропно-гипотензивного лекарственного препарата деманол (нооклерин).

При изучении реакции ацилирования нового, синтезированного нами ряда фенилалкилдиаминов, показано, что ацилирование галогенангидридами кислот этих соединений в апротонных растворителях в отсутствие акцепторов хлористого водорода приводит к количественному образованию гидрохлоридов N-(5-R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>-амино-1-R<sup>3</sup>фенилалкил)-4-R<sup>4</sup>-бензамида. Способ использован при разработке промышленной технологии получения антиаритмического препарата нибентан (N-(5-диэтиламино-1-фенилпентил)-4-нитробензамид).

Нами разработаны новые условия ацилирования 2-(N-R-амино)-5-R<sup>1</sup>-1,3,4-тиадиазолов при эквимолярном соотношении реагентов с применением апротонных растворителей и без акцепторов галогенангидридов. Это позволило разработать промышленную технологию препарата тиастмин. Синтезированы также новые производные 2-амино-5-R-1,3,4-тиадиазолов, обладающие различной биологической активностью.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЕРОКСОПОЛИФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ – НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БИОКЕРАМИКИ

**Скогарева Л.С., Иванов В.К., Пилипенко Г.П., Трипольская Т.А.**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский просп., 31,  
e-mail: skog@igic.ras.ru*

Применяемая для замещения костных дефектов биосовместимая наноразмерная кальцийфосфатная керамика содержит гидроксиапатит и биорезорбируемые фосфаты кальция. В данной работе мы предложили использовать полифосфаты в качестве резорбируемой составляющей биокompозитов. Импульсом для изучения полифосфатов стали биохимические исследования костной ткани [1]. Они показали, что найденные в остеобластах кости конденсированные фосфаты регулируют апатитную биоминерализацию, которая происходит благодаря увеличению концентрации ортофосфата, вызванному гидролитическим расщеплением полифосфатов. Для создания композитов, обладающих антисептической активностью при формировании *in vivo*, нами предложено использовать пероксид водорода в составе пероксосолеватов полифосфатов. Поскольку костная ткань наноструктурирована, важной задачей является получение наноразмерных частиц.

В настоящей работе представлены результаты исследования методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, РФА, ТГА цепочечного натрийкальцийтриполифосфата (ТПФ). Синтез соединения проводился на органической матрице, что позволило приостановить агломерацию частиц и получить высокопористые сфероидные гранулы размером 1–4 мкм, состоящие из наноразмерных “лепестков” (1–30 нм). Взаимодействием ТПФ с пероксидом водорода (с 50–96% растворами и с парами) получены пероксопроизводные ТПФ с содержанием пероксида водорода до 16%. В пероксосоединениях сохраняется наноструктура исходного ТПФ. Использование пероксосолеватов ТПФ в композитах будет способствовать биосовместимости с костной тканью за счет большей по сравнению с гидроксиапатитом растворимости, собственной наноструктурированности, высокой пористости.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Шрёдер Х.С., Курц Л., Мюллер В.Е.Г., Лоренц Б. Биохимия, 2000, **65**, № 3, 353.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”.

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МОРДЕНИТА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Скорникова С.А.<sup>1</sup>, Гизетдинова А.Ф.<sup>2</sup>,  
Целютина М.И.<sup>2</sup>, Посохова О.М.<sup>2</sup>, Киселева Т.П.<sup>2</sup>, Резниченко И.Д.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Иркутский государственный технический университет,  
664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

<sup>2</sup>ОАО Ангарский Завод катализаторов и Органического Синтеза,

г. Ангарск, Иркутская обл.,  
e-mail: GizetdinovaAF@anhk.rosneft.ru

Известно, что природа источника кремния оказывает влияние не только на скорость образования цеолита и его фазовую чистоту, но в некоторых случаях определяет структуру и морфологию образующегося цеолита. Поэтому в промышленности особое внимание уделяют природе и качеству сырьевых источников кремния.

Синтез морденита в промышленных условиях осуществляется без структурообразующего компонента и в присутствии структурообразующего компонента - бромид тетраэтиламмония из реакционной системы следующего состава:  $x\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-y\text{SiO}_2-m\text{TEABr}-n\text{H}_2\text{O}$ . В качестве источника кремния использовали кремнегель и силикагель. Синтез цеолитов проводили при температуре 140 °С в течение 72-120 часов. На рисунке 1 представлены электронно-микроскопические снимки полученных образцов морденита.

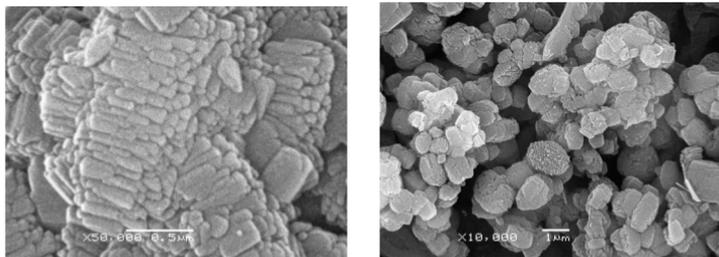


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образца цеолита морденита (MOR), полученные при различном увеличении

Для синтеза цеолита морденита без структурообразующего компонента в качестве сырьевых источников кремния использовали алюмосиликат и силикагель. С целью сокращения времени кристаллизации использовали стадию предварительного модифицирования силикагеля, что позволяло снизить время кристаллизации при температуре 140 °С до 24-72 часов.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № П2456 от 19.11.2009).

## ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ $\text{InP}$ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НАНООСТРОВКОВ $\text{V}_2\text{O}_5$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОВЗРЫВА

**Сладкопевцев Б.В., Миттова И.Я., Томина Е.В., Бурцева Н.А.**

*Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж,  
Университетская пл., д. 1.  
e-mail: sladkopevtcev@km.ru*

В процессах термоокислирования полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  нанесенные на их поверхность наноразмерные пленки ванадия и оксида ванадия ( $\text{V}$ ) выступают в роли хемостимуляторов и обеспечивают ускоренный рост слоёв на поверхности полупроводника и улучшение их характеристик<sup>1</sup>. При нанесении на поверхность  $\text{InP}$  наноструктур этих хемостимуляторов на таких искусственно созданных активных центрах интенсивно развивается процесс окисления полупроводника и происходит ускоренное по сравнению с собственным окислением формирование плёнки<sup>2</sup>.

Для получения островков  $\text{V}_2\text{O}_5$  на  $\text{InP}$  был использован модифицированный метод электрического взрыва ванадиевой проволоки. Варьированием условий электровзрывного синтеза (длины проволоки, расстояния между ней и подложкой, давления реакционных газов в системе) стало возможным получение наноструктур с диаметром островков 40 - 150 нм и концентрацией 0,3 - 32  $\text{мкм}^{-2}$ .

Окисление полученных образцов проводили в потоке кислорода в температурном интервале 480-550 °С с измерением толщины слоев методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-753) и контролем морфологии поверхности методами СТМ (комплекс нанотехнологического оборудования «УМКА») и СЭМ («JEOL» JSM-6380LV).

Установлено, что окисление поверхности  $\text{InP}$  с наноструктурами  $\text{V}_2\text{O}_5$  двухэтапно, причём наибольшее их воздействие проявляется в первые 10 минут и заключается в заметном (до 80%) увеличении скорости роста слоёв и резком (примерно на порядок) снижении эффективной энергии активации по сравнению с собственным окислением. Каталитический механизм воздействия островков на данном этапе подтверждается данными кинетики и результатами Оже-электронной спектроскопии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Лапенко А.А., Лисицын С.В., Томина Е.В., Валухов Д.П., Миттова И.Я. *Неорганические материалы*, 2008, Т. 44, №11, С. 1293–1299.
2. Миттова И.Я., Томина Е.В., Лапенко А.А., Сладкопевцев Б.В. *Неорганические материалы*, 2010, Т. 46, № 4, С. 441–446.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, проект № 10-03-00949-а

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M: Al, Ga, In) МЕТОДОМ EXAFS

**Смирнова Н.С.<sup>а</sup> Мироненко О.О.<sup>а</sup> Шляпин Д.А.<sup>а</sup>  
Цырульников П.Г.<sup>а</sup> Кочубей Д.И.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Учреждение Российской академии наук  
Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,  
Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54,  
e-mail: ns\_smirnova@ihcp.oscsbras.ru

<sup>б</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 630090,  
просп. акад. Лаврентьева, д.5

Интерметаллические соединения палладия и галлия (PdGa, Pd<sub>3</sub>Ga<sub>7</sub>) высокоселективны в гидрировании ацетилена до этилена<sup>1</sup>. Известно также об образовании интерметаллидов Pd<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>, Pd<sub>2</sub>Ga, PdGa, PdIn, Pd<sub>2</sub>In<sub>3</sub><sup>2-3</sup> в системах Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при их восстановлении. Целью нашей работы было исследовать каталитические свойства этих систем для выяснения модифицирующей роли Ga (In) по отношению к палладию.

Образцы Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были испытаны в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена до этилена. Катализатор Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал наименьшую активность по сравнению с другими образцами.

В спектрах EXAFS образца Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> палладий находится главным образом в виде металла (расстояние Pd-Pd 2.75 Å). Кроме того, присутствует максимум, относящийся к расстоянию Pd-Ga 2.55 Å. Наличие этого максимума может свидетельствовать о декорировании Pd-частиц Pd-Ga сплавом, образующимся при восстановлении Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счёт спилловера атомарного водорода с поверхности Pd. Анализ спектров EXAFS системы Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет предположить, что при частичном восстановлении In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возможно блокирование поверхности частицы палладия восстановленным оксидом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Osswald J., Kovnir K., Armbruster M. Journal of Catalysis, 2008, **258**, P. 219.
2. Penner S., Lorenz H., Jochum W. Applied Catalysis A: General, 2009, **358**, P. 193.
3. Lorenz H., Turner S., Lebedev O. Applied Catalysis A: General, 2010, **374**, P. 180.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 10-03-90727-моб\_ст.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВЫСШИХ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ НА БИС[N-(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛСАЛИЦИЛИДЕН)-2,3,5,6-ТЕТРАФТОР-ФЕНИЛАНИЛИНАТО] ДИХЛОРИДАХ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

**Смирнова О.В.<sup>1</sup>, Галибеев С.С.<sup>1</sup>, Гагиева С.Ч.<sup>2</sup>,  
Тускаев В.А.<sup>2</sup>, Булычев Б.М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ООО «НИОСТ», 634067, г. Томск, Кузовлевский тракт, д.2, стр. 270  
e-mail:sov@niost.ru

<sup>2</sup>Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, г. Москва, Ленинские Горы

Полимеры высших  $\alpha$ -олефинов, полученные с использованием пост-металлоценовых катализаторов, представляют интерес как малоизученные объекты. В работе исследованы реакции полимеризации высших  $\alpha$ -олефинов (гексен-1, октен-1, децен-1) в присутствии феноксииминных катализаторов (бис[N-(3,5-ди-трет-бутилсалицилиден)-2,3,5,6-тетрафторфениланилиinato]-дихлорида титана, циркония).

Активность титанового и циркониевого катализатора в реакции полимеризации составила 500-900 кг полимера/моль Ti и 250-1000 кг полимера/моль Zr. При изучении структуры полимеров методом <sup>13</sup>C-ЯМР-спектроскопии обнаружено, что образуются продукты с одинаковым содержанием изотактических и синдиотактических включений. Показано, что полимеризация олефинов на титановом катализаторе приводит к образованию продуктов с широким молекулярно-массовым распределением (ММР) ( $M_w=500000-900000$ ,  $D= 8.16-22.06$ ), в то время как в случае циркониевого комплекса образуется полимер с узким ММР ( $M_w=1900-2000$ ,  $D= 1.42-1.57$ ).

Методом <sup>1</sup>H-ЯМР спектроскопии была изучена кинетика реакции полимеризации высших  $\alpha$ -олефинов. Обнаружено, что в спектре <sup>1</sup>H ЯМР раствора, полученного при смешении компонентов системы  $L_2ZrCl_2$ /гексен-1/MAO наблюдается уменьшение сигналов в области 5,0-5,1 и 5,8-5,9 м.д. (протоны CH- и CH<sub>2</sub>- групп в гексене-1), что свидетельствует о протекании реакции полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-01060-а и 09-03-12265-офи\_м).

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СЛОЕВ БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СФОРМИРОВАННЫХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ВАКУУМЕ

**Смирнягина Н.Н.<sup>а</sup>, Халтанова В.М.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Отдел физических проблем БНЦ СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул.Сахьяновой, 8,  
e-mail: ionbeam@pres.bsnet.ru

<sup>б</sup>Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, ул.Смолина 24а

Предложена новая вакуумная технология формирования защитных покрытий на основе боридов и карбидов переходных металлов с заданными характеристиками.

Термодинамическое исследование фазовых равновесий в системах Ti-B-C-O и Zr-B-C-O проведено с целью оптимизации условий формирования функциональных слоев на поверхности железоуглеродистых сплавов в результате электронно-лучевого борирования в вакууме.

Термодинамическое моделирование выполнено с использованием программного комплекса TERRA<sup>1</sup>. Расчеты проведены в температурном интервале 673 – 1813 К для общего давления в системе в диапазоне  $10^5 - 10^{-4}$  Па. Термодинамические расчеты показали, что для синтеза боридов предпочтительно использовать В или В<sub>4</sub>С. Наибольшие энергозатраты наблюдаются для составов с участием В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, наименьшие для В<sub>4</sub>С, а затем для бора.

Установлена последовательность химических превращений, протекающих при синтезе боридов, а именно, «оксиды→ карбиды→ бориды». Смоделированы термические свойства и характер диссоциации MeB<sub>2</sub> в зависимости от общего давления в системе. Установлены поля кристаллизации всех возможных фаз, а также влияние температуры и давления на их поведение.

Сформированы слои TiB<sub>2</sub> толщиной 80-100 мкм, ZrB<sub>2</sub> – 100-150 мкм. Формирование их является сложным физико-химическим процессом. Исследованы фазовый состав, строение и некоторые физико-химические свойства слоев MeB<sub>2</sub>. Обсуждены механизмы формирования различных боридов и покрытий на их основе для углеродистых сталей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Трусов Б.Г. XIV международная конференция по химической термодинамике, Санкт-Петербург, 2002, 483.

Работа при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант 10-08-00918а

## ЗАЩИТНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

**Снежко Н.Ю.<sup>1</sup>, Патрушева Т.Н.<sup>1</sup>, Енютина Т.А.<sup>1</sup>, Холькин А.И.<sup>2</sup>,  
Просина И.М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Сибирский федеральный университет, Красноярск,*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,  
e-mail:pat55@mail.ru*

Проблема обеспечения защиты изделий электронной техники от влаги и агрессивных сред выдвигается на первое место для техники, эксплуатируемой в экстремальных условиях. Используемые в настоящее время лаки, полимеры не отвечают требованиям долговечности и износостойкости и являются капиллярно пористыми. Тонкопленочные материалы на основе диоксида циркония являются диэлектриками с высокой механической и химической стойкостью, стабильностью в вакууме, в окислительной и восстановительной атмосфере и поглощаю- ют излучение в УФ- и видимой области спектра.

С целью получения наноструктурированных гомогенных и ненапряженных пленок на различных поверхностях использован экстракционно-пиролитический метод, обеспечивающий получение сложно-оксидных материалов с заданной стехиометрией и возможной очисткой исходных компонентов.

Полученные защитные покрытия  $ZrO_2$  с добавками различных металлов на СВЧ микросхемах, проблема защиты которых требует особого подхода, обладают нанокристаллической структурой. Установлено, что для покрытия  $ZrO_2$  толщиной около 60 нм потери передачи СВЧ узла снижены по сравнению с защитными лаками АК113 и УР215 и составляют 2.3-3.8%.

Исследованы микроструктура, фазовый состав и теплопроводность пленок на основе диоксида циркония различной толщины. Были получены защитные пленки диоксида циркония, стабилизированного иттрием. После пиролиза при 450С и отжига при этой температуре в течение 1 ч пленка имела гладкую ровную поверхность, шероховатость которой не превышала 1.5 нм. Пленка состоит из округлых зерен, однородных по размеру и форме. Размер зерна составляет около 10 нм.

Пленки  $ZrO_2$  могут быть использованы в качестве защитных для СВЧ-микросхем при толщине, не превышающей 70-100 нм. Пленки диоксида циркония выполняют функции термозащитных, коррозионно-стойких и влагостойких покрытий. Их наноразмерная структура способствует отсутствию пор и трещин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00188).

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ФЕРРОСФЕР ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ

**Созонова Т.Г.,<sup>а,б</sup> Рабчевский Е.В.,<sup>б</sup> Кирик Н.П.,<sup>б</sup> Аншиц А.Г.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет,  
660041, Красноярск, Свободный 79,  
e-mail: tatyanasozonova@yandex.ru

<sup>б</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН,  
660049, Красноярск, К.Маркса 42

Магнитные микросферы - ферросферы образуются в составе летучей золы от пылевидного сжигания разных типов углей в результате термохимических превращений исходных минеральных форм железа, содержащихся в угле, и кристаллизации отдельных фаз в процессе охлаждения капель высокожелезистого расплава сложного элементного состава. Химический состав, содержание кристаллических фаз и морфология ферросфер зависят от типа сжигаемого угля, условий его сжигания.

На основе узких фракций ферросфер ранее нами были получены высокотемпературные катализаторы окисления<sup>1</sup>. Проведенные исследования показали также, что использование ферросфер при термическом крекинге тяжелой нефти и нефтяных остатков в качестве иницирующих добавок приводит к увеличению выхода светлых фракций<sup>2,3</sup>. Ферросферы энергетических зол, таким образом, являются перспективными оксидными системами для использования их в качестве катализаторов в процессах, в которых дорогостоящие традиционные системы не устойчивы или быстро дезактивируются за счет вредных примесей, присутствующих в сырье, или высоких температур протекания реакции. В данной работе проведено детальное исследование химического и фазового составов, морфологических особенностей поверхности и объема глобул ферросфер, выделенных из летучей золы от пылевидного сжигания бурого и каменного углей, методами оптической и электронной микроскопии, химического, рентгенофазового и микронзондового анализов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Anshits A.G. et.al. *Cat.Today*, 2001, **64**, 59.
2. Головки А.К., Аншиц А.Г., Шаронова О.М., Дмитриев Д.Е., Копытов М.А. *Патент 2375410, РФ*, 2009.
3. Головки А.К., Аншиц А.Г., Шаронова О.М., Дмитриев Д.Е., Копытов М.А. *Патент 2375412, РФ*, 2009.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №77.

## ПОЛИМЕР-ЛИПАЗНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В БИОНАНОТЕХНОЛОГИИ

**Соловьева Д.О., Зайцев С.Ю., Тульская Е.В.**

*ФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина», 109472 г. Москва, ул. Акад. Скрябина, 23,  
e-mail: d.solovieva@mail.ru*

Одним из важных методов полимерной и биологической химии, нанотехнологии и биотехнологии является иммобилизация ферментов в полимерное окружение. Такие системы как полимер-фермент обладают рядом преимуществ, что делает их более эффективными для применения в нанобиотехнологии.<sup>1,2</sup>

Целью данной работы являлось создание комплексов полимеров с липазами из различных источников, обладающих высокой каталитической активностью.

В работе использовали: липазы из поджелудочной железы свиньи и ряда бактерий, триацилглицерол, Na-полистиролсульфонат (ПСС), полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПАМА), плуроник ПЭ-240. Активность липазы измеряли методом потенциометрического титрования.

Активность липазы из поджелудочной железы свиньи в присутствии ПСС при соотношениях 1:10 и 1:100 была выше контроля на 17 и 15%, что может быть связано с увеличением наногетерогенности системы в результате взаимодействия липазы с полиэлектролитом. При соотношении 1:1 активность понизилась до 23%, из-за недостаточного количества ПСС для образования наногетерогенности системы. В присутствии ПАМА активность липазы при соотношении равном 1:10 (липаза:ПАМА) понизилась до 94%. По-видимому, отрицательно заряженная при нейтральных значениях pH липаза в процессе комплексообразования оказывается расположенной внутри глобулы положительно заряженного полимера и становится менее доступной для субстрата. В присутствии ПЭ-240 при соотношении 1:5 (липаза:ПЭ-240) активность липазы понизилась до 88%, при соотношении 5:1 увеличилась на 12% по отношению к контролю.

Таким образом, активность липазы, зависит от свойств полиэлектролита и от концентрации его относительно фермента. Наилучшими являются системы с ПСС 1:10 и 1:100, ПЭ-240 5:1 и 1:1, которые перспективны для практического использования в биоинженерии и нанобиотехнологии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Jaeger K.E., Eggert T. Lipases for biotechnology. // Curr. Opin. Biotechnol. – 2002. – Vol. 13. – P. 390-397.
2. Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: концепции и перспективы для бионанотехнологий; М.: ЛЕНАНД, 2010; 208 С.

## СИНТЕЗ НАНОПОРИСТЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г.**

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения РАН,  
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54,  
kriaghev@ihpp.oscsbras.ru*

Ранее<sup>1</sup> сообщалось о возможности синтеза нанопористых углеродных материалов с регулируемыми параметрами пористой структуры на основе реакционноспособных полимеров с системой сопряжения – полихлорвиниленов, образующихся при дегидрохлорировании карбоцепных перхлорполимеров под действием гидроксида калия.

В ходе дальнейших исследований нами было установлено, что при использовании органических аминов в качестве дегидрохлорирующих агентов удастся получить азотсодержащие микропористые углеродные материалы. Процесс осуществляется в три стадии: 1) взаимодействие хлорированного поливинилхлорида с органическими аминами (диэтиламин, полиэтиленполиамин) в среде тетрагидрофурана с последующим выделением комплекса полихлорвинилен - амин; 2) карбонизация - термообработка полученного полимерного комплекса в инертной среде до 600 °С; 3) активация – развитие пористой структуры в полученном азотсодержащем углеродном материале при термообработке до 900° С в среде CO<sub>2</sub>.

Образование полихлорвинилена и азотсодержащих углеродных материалов по указанному способу было подтверждено методами потенциометрического титрования реакционной среды, спектроскопии КР, элементного анализа и рентгенофотоэмиссионного анализа.

Термообработкой тройных систем полихлорвинилен – полиэтиленполиамин – нитрат переходного металла были синтезированы пористые углеродные материалы, модифицированные гетероатомами N, Fe и Ni, с содержанием азота и металлов до 9 % и 5 % масс. соответственно.

Анализ изотерм сорбции азота (77 К) на полученных образцах показал, что все полученные материалы являются микропористыми ( $V_{\text{микро}}$  до 0,25 см<sup>3</sup>/г,  $D_{\text{микро}}$  = 4-6 Å). Удельная поверхность образцов по БЭТ составила 200-600 м<sup>2</sup>/г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Антоничева Н.В., Гуляева Т.И., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. № 4. С 366-370.

**СОЗДАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ  
ПОЛИГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ Al(III), Fe(II),(III) –  
ЭФФЕКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ  
ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ И КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

**Сорокина И.Д., Дресвянников А.Ф.**

*Казанский государственный технологический университет  
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68  
e-mail: sd\_irena@mail.ru*

Из патентных и литературных данных следует, что смешанные железо-алюминиевые коагулянты обладают рядом преимуществ по сравнению с содержащими только один ингредиент: уменьшение остаточного содержания Al(III) в воде, ускорение осаждения скоагулированных наночастиц, улучшение коагуляции при низких температурах, снижение цветности. Комбинация этих элементов в комплексном полигетероядерном соединении, являющимся реагентом или прекурсором сложных гидроксидов, позволяет в еще большей степени реализовать указанные свойства.

Введение наночастиц полигетероядерных гидроксосоединений железа и алюминия в полимерную или керамическую матрицу способствует повышению механических свойств материалов: прочности, пластичности, твердости. Варьирование состава соединений и соотношений в матрице позволит создавать новые материалы с улучшенными свойствами.

Экспериментально, методами потенциометрии, ЯМР, ДТА, ЯГР, ИК-спектроскопии и РФА установлен химический, фазовый состав систем Fe(II),(III), Al(III),  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$  и определены условия образования гетероядерных комплексов. Для описания структуры некоторых полигетероядерных комплексов Fe(II),(III)/Al(III) применялись методы квантовохимического моделирования. Получена оптимальная геометрия аква- и аквагидроксикомплексов Al(III), Fe(III) и Fe(II), проанализирована термодинамическая возможность образования полигетероядерных структур. Обнаружено, что взаимодействие элементного алюминия с раствором хлорида железа(III) позволяет получить в растворе гетероядерные координационные соединения железа и алюминия с общей формулой  $[\text{Fe}_m\text{Al}_n\text{Cl}_k(\text{OH})_q]^{2m+3n-k-q}$ , где значения m, n, k, q – определяются концентрациями компонентов и pH раствора.

Для получения таких соединений в промышленном масштабе предлагается использовать в качестве сырья трудно утилизируемые железосодержащие отходы: растворы травления углеродистых сталей, содержащие до 100 г/л ионов железа и относительно высокую концентрацию свободной кислоты, а также окалину, пыль металлургического производства.

## ИЗУЧЕНИЕ МАГНИТОАНИЗОТРОПНЫХ ГЕЛЕЙ МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ИНДИКАТОРА

**Сорокина О.Н.<sup>а</sup>, Бычкова А.В.<sup>а</sup>, Коварский А.Л.<sup>а</sup>,  
Лагутина М.А.<sup>б</sup>, Дубровский С.А.<sup>б</sup>, Джебаров Ф.С.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики  
им. Н.М. Эмануэля РАН 119334 Москва, ул. Косыгина, 4,  
e-mail: alsiona@gmail.com

<sup>б</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН 119991 Москва, Ленинский пр., 38

<sup>б</sup>Государственный научный центр РФ Институт теоретической  
и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова 117218 Москва,  
ул. Большая Черемушкинская, 25

Магнитные гели могут изменять свою форму и положение под действием магнитных полей и возвращаться к исходному состоянию при снятии поля. Механические свойства таких гелей зависят от распределения наполнителя в матрице. При формировании геля в магнитном поле, были получены гели частицы наполнителя, в которых объединялись в ориентированные линейные структуры. Важной задачей является определение длины агрегатов в гелях. Метод ЭПР парамагнитных индикаторов позволил решить эту задачу.

Метод парамагнитного индикатора основан на анализе спектров ЭПР низкомолекулярных парамагнетиков, введенных в разбавленные дисперсии магнитных частиц. Форма линии спектра и ее положение зависят от конфигурации локальных магнитных полей в объеме, т.е. от распределения источников полей. Разработана теоретическая модели спектров индикаторов в дисперсиях, апробированная на примере стабильного радикала (ТЕМПОЛ) в гидрозоле магнетита<sup>1</sup>.

В настоящей работе была проведена проверка применимости метода парамагнитного индикатора для исследования агрегирования в магнитных гелях. Магнитные гели на основе полиакриламида и наночастиц магнетита получали во внешнем магнитном поле 1.5 кГс и без него. Показано, что при приготвлении геля в магнитном поле формируются линейные агрегаты магнитных частиц, которые не распадаются после удаления геля из поля. Расчет спектров в рамках предложенной модели позволяет получать удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных спектров ЭПР индикаторов в магнитоанизотропных гелях. Используя параметры теоретического спектра, были рассчитаны доля агрегированных частиц ( $\kappa=60\%$ ) и степень удлиненности агрегатов ( $N_{el}=12$ ) в гелях. Для сравнения в гидрозоле  $\kappa=100\%$ ,  $N_{el}=60$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Джебаров Ф.С. Сорокина О.Н. Коварский А.Л. Письма в ЖЭТФ 2009, **89**, 665.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект 11-02-00880

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ДНИЩ СУДОВ ОТ БИООБРАСТАНИЯ

**Сосенкова Л.С., Егорова Е.М.**

*НИИ общей патологии и патофизиологии РАМН, 125315, Москва,  
Балтийская ул., д.8 e-mail: lubasya@inbox.ru*

*Научно-производственная компания «Наномет», 127006, Москва,  
ул. Долгоруковская, д. 33, стр. 8*

Наночастицы меди получали методом биохимического синтеза путем восстановления ионов меди в обратных мицеллах из АОТ в изоктане природным флавоноидом кверцетинном [1, 2]. Исследовали влияние концентрации соли металла, стабилизатора (АОТ) и степени гидратации на кинетику формирования, размеры и стабильность наночастиц в мицеллярном растворе. Найдены условия, позволяющие получать стабильные наночастицы меди размером не более 15 нм с концентрацией наночастиц в растворе в интервале 2-2.4 мМ. Растворы наночастиц меди вводили в лакокрасочные материалы (ЛКМ), применяемые для защиты от биообрастания оборудования, эксплуатирующегося в воде, в количестве 2 об.%. Испытания ЛКМ с наночастицами меди на устойчивость к воздействию механических нагрузок и воды проводились в специализированной лаборатории ОАО НИИ ЛКП с ОМЗ «Виктория» г.Хотьково. Обнаружено, что механические свойства эпоксидных и полиуретановых ЛКМ, модифицированных наночастицами, по исследованным показателям не ухудшаются или превосходят таковые для немодифицированных образцов. Для определения биоцидных свойств покрытий проводили натурные испытания в водной акватории реки Пажа в Московской области. Найдено, что в течение 3-х месяцев натурных испытаний на образцах, содержащих наночастицы меди, обрастания водорослями типа «Cladophora» не наблюдалось. Немодифицированные образцы испытываемых лакокрасочных материалов начинают обрастать уже через один месяц экспозиции.

Полученные результаты позволяют заключить, что ЛКМ, модифицированные наночастицами меди, после соответствующих испытаний на судах, эксплуатируемых в речном или морском пароходстве, могут обеспечить более эффективную защиту днищ судов от биообрастания, чем покрытия, используемые в настоящее время.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Егорова Е. М., Ревина А. А., Кондратьева В. С. // *Патент 2147487 РФ*, 2000.
2. Egorova E. M., Revina A. A. // *Colloids and Surfaces A*. 2000. V. 168. № 1. P. 87.

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ МЕТИЛФЕНИЛДИЭТОКСИСИЛАНА

**Сосков Ф.В., Бычкова А.А., Музафаров А.М., Демченко А.И.,  
Стороженко П.А.**

*ФГУП ГНЦ РФ Научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений, 111123, Россия, Москва,  
ш. Энтузиастов, 38. e-mail: fdmnet@gmail.com*

*Институт синтетических полимерных материалов им.Н.С. Ениколопова РАН,  
117393, Россия, Москва,  
ул. Профсоюзная, 70. e-mail: bychkova@ispm.ru*

Гидролитическая поликонденсация метилфенилдиалкоксисилана является основным методом получения олигометилфенилсилоксанов циклической и линейной структуры. К технологическим недостаткам этого метода относятся: образование большого количества отходов в виде разбавленной соляной кислоты, ее последующая нейтрализация, потери целевого продукта на стадиях промывки и другие. В настоящее время ведутся научные исследования процессов получения олигоорганосилоксанов с использованием в качестве исходных соединений метилфенилдиалкоксисиланов.

Цель данной работы изучение синтеза метилфенилсилоксановых олигомеров гидролитической поликонденсацией метилфенилдиэтоксисилана в среде ледяной уксусной кислоты.

В данной работе исследован процесс гидролитической поликонденсации при различных соотношениях ледяной уксусной кислоты и метилфенилдиэтоксисилана, исследовано влияние температуры процесса на скорость достижения равновесия в реакционной смеси. В ходе работы были выявлены условия проведения процесса, позволяющие селективно получать олигомеры как циклического, так и линейного строения с выходом до 80%.

Продукты реакции были изучены методами ГПХ, ГЖХ и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии.

С целью получения олигомеров только циклического строения использован метод термokatалитической деполимеризации продуктов гидролитической поликонденсации с высоким выходом (не менее 95%) смеси три- и тетрациклоксиланов.

## ОСОБЕННОСТИ ГИДРОФИЛИЗАЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe

**Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.**

*Институт проблем химической физики Российской Академии Наук,  
142432, Московская обл., г. Черноголовка, просп. Акад. Семенова 1,  
e-mail: max2004@icp.ac.ru*

Люминесцентные материалы на основе квантовых точек (КТ) находят широкое применение в светодиодах, лазерах, солнечных батареях, био- и хемосенсорах и т.д. Одним из перспективных методов получения КТ с узким распределением частиц по размерам и эффективной люминесценцией является высокотемпературный коллоидный синтез в присутствии триоктилфосфина (ТОР) и триоктилфосфин оксида (ТОРО). Однако получаемые таким методом частицы обладают гидрофобными свойствами. В то же время, для ряда практических применений (например, для медико-биологических) необходимы гидрофильные КТ. Данная работа посвящена изучению особенностей гидрофилизации КТ CdSe, синтезированных высокотемпературным методом. Частицы, стабилизированные гидрофобными ТОР-ТОРО оболочками, дополнительно покрывали молекулами цетилтриметиламмония бромистого (ЦТАБ), формируя вокруг частиц вторичную гидрофильную оболочку. Гидрофобный хвост ЦТАБ встраивается между молекулами ТОР и ТОРО, в результате чего образуется устойчивая структура, на внешней поверхности которой находятся полярные группы, обеспечивающие ей растворимость в воде. В таком случае первичная ТОР-ТОРО оболочка остается незатронутой, а структура дефектов на поверхности КТ не изменяется. В результате эффективность люминесценции КТ после гидрофилизации не уменьшается, как это часто наблюдается при использовании других методов, а в некоторых случаях даже возрастает. Так, для КТ CdSe размером 5 нм после такой гидрофилизации квантовый выход люминесценции возрос в четыре раза (от 16 до 65%), тогда как для КТ 3.5 нм эта величина остается неизменной. Водные растворы полученных КТ сохраняют свои люминесцентные свойства на протяжении уже не менее десяти месяцев, тогда как интенсивность КТ, стабилизированных только ТОР-ТОРО оболочками, в органических растворителях начинает уменьшаться уже через несколько часов после растворения.

Работа при финансовой поддержке Программы Президиума РАН №22 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» и РФФИ, проект №10-03-00679.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ В КРИСТАЛЛЕ НИОБАТА ЛИТИЯ

**Стародуб О.Р., Воскресенский В.М., Сидоров Н.В.,  
Палатников М.Н., Калининков В.Т.**

*Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Академгородок, 26А, Апатиты, Мурманская обл., Российская Федерация  
Адрес эл. почты: starodub@chemy.kolasc.net.ru*

Исследовано упорядочение структурных единиц в кристаллах ниобата лития разного состава в рамках полуклассической атомистической модели. Структурные данные для расчетов брались из статьи<sup>1</sup>. Нами был разработан специальный пакет программ, позволяющий учитывать структурные дефекты в катионной подрешетке, а также геометрические искажения кислородных октаэдров. Пакет программ позволяет минимизировать энергию кластеров за счет движения или удаления “критических” атомов, у которых энергия взаимодействия с соседними ионами положительна, моделируя тем самым дефекты в структуре кристалла. В качестве входных параметров использовались сорта атомов, формальные заряды, координаты, полученные из законов симметрии и пространственных групп на основе рентгеноструктурных данных<sup>2</sup>.

Выполнено моделирование процессов, происходящих при образовании энергетически равновесных кислородно-октаэдрических кластеров в сегнетоэлектрической фазе кристалла ниобата лития в зависимости от состава. Полученные результаты сопоставлены с данными вакансионных моделей. Показано, что наиболее упорядоченной оказывается структура кластера, выстроенного в направлении кристаллографической оси *Y*, наименее упорядоченной – в направлении оси *Z*. При построении кластера вдоль оси *Y* структура удовлетворительно описывается вакансионной моделью ( $M5/2$ ) с произвольным расположением избыточных ионов  $Nb^{5+}$  в позициях  $Li^+$  и в вакантных соседних октаэдрах. В направлении оси *Z* наблюдается наибольший разброс в величине  $R=Li/Nb$ . При построении кластера вдоль оси *X* его структура в зависимости от размера кластера последовательно описывается разными типами вакансионных моделей.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калининков В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. – М.: Наука, 2003. С. 255.  
[2] Федорова Е.П., Алешина Л.А., Сидоров Н.В., Чуфырев П.Г., Яничев А.А., Калининков В.Т., Воскресенский В.М. Исследование характера упорядочения катионов в кристаллах ниобата лития // Неорганические материалы, 2010. Т.46. №2. С.247-252.

## АЗОТНЫЙ ПОЛИМЕР

Старостенко Н.Ф.

*Всероссийский институт авиационных материалов**105005, Москва, ул Радио, 17**e-mail: snstar@mail.ru*

Новый продукт получается при восстановлении нитрит-анионов в водных растворах. Для этого используется самоактивированная катодная эмиссия электронов с жидкометаллической поверхности<sup>1</sup>. Так, в установке типа<sup>2</sup> с катодом из эвтектического сплава галлия переработка насыщенного раствора натрий-нитрита приводит к получению полигидроксил-азота  $---[-N(OH)-]_x$ . К особенностям этого полимера следует отнести способность образовывать аммонийные связи с водородными и др. ионами. Получение своеобразного аммонийного производного полимера доступно уже из маточной части щелочного переработанного раствора (после кристаллизации и отделения основной массы остаточного нитрита). При испарении ее выделяется твердый аморфный продукт – предположительно  $(-NOH-)_x \times NaOH$ . В щелочном растворе он устойчив, видимо, как полианион  $[-N(OH)_2]_x^{x-}$ . Стабильность такой структуры объяснима делокализацией избыточного электрона между двумя одинаковыми гидроксильными группами у каждого атома азота. При испарении той же маточной части раствора с дозированной добавкой серной кислоты тоже образуется твердая аморфная бесцветная масса – другое аммонийное производное – конденсат кислоты и полимера -----

$[-N(OH)-]_x \cdot 1/2 \times H_2SO_4$  в котором предположительно к каждому атому азота в цепи попеременно присоединяются катионы  $H^+$  и анионы  $HSO_4^-$ . Аммонийные связи здесь столь устойчивы, что аморфная масса сохраняется неизменной длительно в смеси с порошком соды (но с добавлением воды к этой смеси идет бурное разложение соды).

Предварительные опыты показывают возможности

- сшивки линейных полимерных молекул с образованием пространственно-сетчатых структур (типа эластомеров) и
- дегидроксилирования  $[-N(OH)-]_x$  - полимера с получением макромолекулярного азота  $(-N=N-N=)_n$ , у которого от сопряженных связей появляется окраска, а способность образования аммонийных связей сохраняется, но в иной степени

## ЛИТЕРАТУРА

1. Старостенко Н.Ф. Старостенко Е.П. ДАН 1997 т.152 №8 с.751
2. Старостенко Е.П. Старостенко Н.Ф. Ас №756890 1980

## РАСЧЕТ КИСЛОТНЫХ И ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Старостина И.А., Махрова Н.В., Нгуен Д.А., Стоянов О.В.

*Казанский государственный технологический университет,  
420015, г. Казань, К.Маркса, 68, e-mail: irinastarostina@mail.ru*

Знание кислотных и основных параметров свободной поверхностной энергии материалов позволяет с успехом решать задачи усиления адгезионного взаимодействия в системах полимер–металл, проведения направленной модификации, а также конструирования адгезионных систем с высокими эксплуатационными характеристиками.

Показано, что полимеры, традиционно используемые в качестве монополярных при нахождении кислотного и основного параметров тестовых жидкостей, - основной полиметилметакрилат (ПММА) и кислотный поливинилхлорид (ПВХ) – таковыми не являются. Методами ИК-спектроскопии и квантовой химии продемонстрировано наличие на поверхностях ПММА и ПВХ функциональных центров и кислотной, и основной природы; методом Бергер показано, что ПММА и ПВХ нельзя отнести ни к монополярным кислотам, ни к монополярным основаниям. Обнаружено равенство нулю кислотного параметра полиэтилентерефталата, что дает основания считать его монополярным основным.

Применен способ получения кислотного и основного параметров свободной поверхностной энергии тестовых жидкостей и полимерных материалов с использованием системы нелинейных уравнений (метод Д.Вольпе). Проведено существенное упрощение метода путем сокращения числа неизвестных за счет дисперсионных составляющих свободной поверхностной энергии жидкостей и полимеров, взятых из надежных литературных источников. Выявлены диапазоны начальных значений, в которых неизвестные параметры для полимеров имеют устойчивые значения, варьирующие в незначительном интервале около положения равновесия, что позволяет рассматривать полимерные поверхности в качестве тестовых. Задача многомерной оптимизации сведена таким образом к двумерной оптимизации. Это значительно облегчает нахождение корней и получение устойчивого решения для кислотных и основных параметров жидкостей и твердых поверхностей. Апробация метода на ряде полимерных поверхностей подтвердила его работоспособность и применимость к исследованию кислотных и основных свойств полимерных материалов.

**НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ****Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В.**

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, 690022,  
пр. 100-лет Владивостоку, 159  
steblevskaya@ich.dvo.ru*

Выбор методов синтеза функциональных материалов на основе оксидов металлов в виде тонких пленок или объемных керамических образцов влияет на состав, структуру, размеры частиц и определяет технологичность процесса их получения. В этом отношении перспективными по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза являются так называемые методы «мягкой химии»: золь-гель, осаждение из водных растворов, экстракционно-пиролитический. В последнем случае из-за относительной легкости удаления органического растворителя возможно получение при низкотемпературном термоллизе различных форм оксидов, в том числе различных структурных типов наноразмерных объектов при использовании в экстракционных системах различных органических соединений в качестве комплексообразователей и растворителей. В этой связи актуально исследование и поиск экстракционных систем для целей дальнейшего использования их в качестве прекурсоров для получения материалов различного функционального назначения на основе простых и сложных оксидов металлов методом низкотемпературного пиролиза.

Состав водных фаз и экстрактов, морфологию наноконпозитов: объемных образцов и покрытий на диэлектрических подложках, полученных пиролизом экстрактов при температуре 300-700°C, изучали методами люминесцентной и ИК спектроскопии, атомно-абсорбционного, рентгенорадиометрического, рентгенофазового анализов, микрозонда и атомно-силового микроскопа. Синтезированы полиморфные оксиды Bi, оксиды  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , высокотемпературная кубическая модификация  $\text{ZrO}_2$ , смешанный оксид  $\text{Bi}_{0,775}\text{Eu}_{0,225}\text{O}_{1,5}$ , ферриты  $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{EuFeO}_3$ , манганиты тербия  $\text{TbMnO}_3$  и  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  и наноконпозиты  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{керамзит}$ ,  $\text{Pt}/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Ce}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Размеры частиц в объемных образцах составляют 20-150 нм. На карбидокремниевом волокне Хай-Никалон получены высокотемпературные покрытия  $\text{ZrO}_2$ , толщина которых не превышает одного микрона. Изучены каталитические и магнитные свойства полученных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (Госконтракт № 02.513.11.3386).

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И ДИСПЕРСНОСТИ ЗАСЕВНОГО НАНОАЛМАЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА CVD- АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТВЕРДОМ СПЛАВЕ WC-Co

**Степаненко Е.В.<sup>а</sup>, Левашов Е.А.<sup>а</sup>, Ральченко В.Г.<sup>б</sup>, Большаков А.П.<sup>б</sup>, Хосоми С.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup> *Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 119049, г. Москва, Ленинский пр.4, e-mail: ev\_azarova@mail.ru,*

<sup>б</sup> *Институт общей физики РАН им. А.М. Прохорова, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38,*

<sup>в</sup> *Tomei Diamond Co. Ltd., Oyama Plant 4-5-1, Jyoto, Oyama Tochigi 323, Japan*

Твердосплавный инструмент с алмазным покрытием применяется для сухой обработки высококремнистых силуминов, высокопрочных графитов, пластика и т.д. Сравнительно низкая адгезия алмазного покрытия к твердому сплаву, однако, ограничивает срок службы инструмента. На величину адгезионной прочности существенное влияние оказывает структура формируемого алмазного покрытия, которая, в свою очередь, зависит от способа подготовки поверхности подложки и условий роста. При этом для увеличения скорости роста алмазной пленки на поверхности формируют центры зародышеобразования (т.н. засев) – наносят микро- и наноразмерные алмазные частицы.

Целью работы является изучение влияния природы и дисперсности затравочного наноалмаза на кинетику роста и свойства алмазной пленки.

Засев твердосплавных подложек проводили в алмазных суспензиях в ультразвуковом диспергаторе с частотой 44 кГц. Применяли 2 вида алмазных суспензий: водную дезагрегированных детонационных алмазов со средним размером частиц 4 нм (изготовитель ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) и спиртовую монофракционных дробленых синтетических наноалмазов со средним размером частиц 20 нм.

Процесс осаждения алмазных пленок проводили на установке УПСА-100 в смесях метан-водород при соотношении газов  $H_2/CH_4 = 96\%/4\%$ , мощности СВЧ-излучения 2,45-3 кВт, давлении в камере 70 Торр.

Свойства алмазных пленок изучали методами рентгеновской дифракции, Раман-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, оптической профилометрии. Адгезионную прочность алмазных покрытий оценивали методом индентирования по Роквеллу.

Показано, что на начальных стадиях роста, ответственных за адгезию покрытия, размер частиц влияет на скорость образования сплошной пленки и ее шероховатость, а при дальнейшем росте свойства алмазных пленок различаются не значительно.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПРИ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЁТАХ

Степанов В.М.,<sup>a</sup> Колесников А.Н.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23

<sup>b</sup>Институт химии высокочистых веществ РАН, 603950, GSP-75,  
Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49.

Метод расчета базируется на представлении ступенчатого вклада групп нормальных колебаний, различающихся по жесткости связей структурных единиц кристалла для рассматриваемых термохимических свойств. В виде примера проведены расчёты теплоёмкости  $C_p(T)$  соединений уранилтрикарбонатов щелочных металлов.

Статистико-термодинамическое выражение для теплоёмкости может быть представлено в виде ряда, члены которого описывают энергетический спектр дискретной среды. Формула для расчета теплоёмкости кристалла с элементарной ячейкой, содержащей многоатомную структурную единицу имеет вид<sup>1</sup>

$$C_p(T) = R \sum_{i,j} \left( \Theta_{ki}^{(j)} / 2T \right)^2 / \text{sh}^2 \left( \Theta_{ki}^{(j)} / 2T \right)$$

где  $\Theta_{ki}^{(j)}$  – характеристическая температура нормальных колебаний  $i$ -й степени свободы  $j$ -й группы структурной единицы в соответствующей кристаллической структуре. Индекс  $k$  определяет значение этой величины до и после фазового перехода. Характеристические температуры нормальных колебаний определяются из условий согласования расчетных и экспериментальных данных. Зависимость, отражающую перестройку кристаллической структуры (фазовые переходы 1-го и 2-го рода), учтены в рамках развиваемой методологии – выбора параметров из условия соответствия экспериментальным данным.

Сопоставление экспериментальных [2] и вычисленных значений подтвердило хорошее согласование во всей исследованной области термической устойчивости соединений.

Знание физического смысла используемых параметров позволяет вносить соответствующие корректировки в их величины и использовать метод при обработке данных по  $C_p(T)$  для широкого круга сложных кристаллических структур, что важно при организации соответствующих баз данных.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов В.М., Колесников А.Н. Ученые записки ВВО МСА, **27**. Нижний Новгород: Горадминистрация. 2010. с. 8.
2. Князев А.В. Дисс. на соискание степени доктора хим. наук. ННГУ. 2009. – 462 с.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИТОУПРАВЛЯЕМОГО ЭЛАСТОМЕРА С МАГНИТОЖЁСТКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

**Степанов Г.В.,<sup>1</sup> Крамаренко Е.Ю.,<sup>2</sup> Стороженко П.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементноорганических соединений, (ГНИИХТЭОС), Москва

<sup>2</sup> Физический факультет, Московский государственный университет, Москва

*e-mail: gstepanov@mail.ru*

Магнитоуправляемые эластомеры (МУЭ) относятся к классу так называемых умных материалов “smart materials”. МУЭ изменяют упругость под воздействием внешнего магнитного поля, обладают магнитодеформационным эффектом и эффектом памяти формы. Такой тип материала перспективен для создания активных демпфирующих устройств, т.к. упругими свойствами материала можно управлять в зависимости от типа возникающих колебаний. Его ещё называют «магнито-реологический эластомер». В данной работе проведено исследование по изменению упругости МУЭ, содержащих магнитожёсткий наполнитель (МЖ-наполнитель), без магнитного поля и после его намагничивания в различных магнитных полях. Получали МУЭ посредством смешения модифицированного магнитного наполнителя с силиконовым каучуком марки «СИЭЛ» с последующей полимеризацией при 100°С. Исследован МУЭ с МЖ-наполнителем (FeNdB - 35%масс), карбонильное железо - 45% и модулем упругости 22 кПа. Исходный материал характеризовался линейной зависимостью деформация – напряжение. После предварительного намагничивания материала в поле 3 кЭ деформация характеризуется значительным гистерезисом. При увеличении поля до 15 кЭ петля гистерезиса значительно растёт. Характер поведения такого материала подобен образцу с ММ-наполнителем, помещённым в поле ~2 кЭ. Деформационная кривая имеет нелинейный участок, как для ММ образцов в магнитном поле. Данный нелинейный участок показывает, что при небольших деформациях частицы магнитного наполнителя взаимодействуют между собой за счёт диполь-дипольного взаимодействия и образуют жесткие сцепленные структуры. При значительных деформациях структуры разрушаются, и взаимодействия между частицами наполнителя ослабевают. Это проявляется в значительном росте модуля упругости при небольших деформациях и его уменьшении с увеличением деформации. Такой материал со значительным гистерезисом при его деформации может быть перспективным для создания пассивных демпфирующих устройств, не требующих дополнительных постоянных магнитов или электромагнитов.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ НА ИХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И АНИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА

**Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Леонтьева Н.Н., Савельева Г.Г.,  
Лихолобов В.А.**

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН (ИППУ СО РАН), 644040 г. Омск, Нефтезаводская, 54  
lusia\_stepanova@ihcp.oscsbras.ru*

Слоистые двойные гидроксиды типа гидротальцита (СДГ) представляют собой класс соединений с общей формулой  $[M^{2+}_x M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n}]^{x-} \cdot mH_2O$ , где  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  - двух- и трёхвалентные катионы металлов,  $A^{n-}$  - межслоевой анион,  $x$ -мольное соотношение  $M^{2+}/M^{3+}$ . Варьирование природы и соотношения катионов открывает возможность целенаправленного регулирования заряда гидроксидных слоев и размеров межслоевого пространства, а в последующем кислотно-основных и текстурных характеристик высокотемпературной оксидной фазы.

Целью данной работы являлось исследование влияния состава (Mg, Zn, Li, Al) и соотношения катионов в гидроксидных слоях СДГ на кислотно-основные и анионообменные свойства слоистого носителя, а также на процесс формирования и свойства смешанной оксидной фазы.

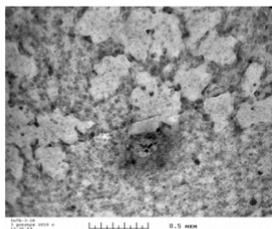
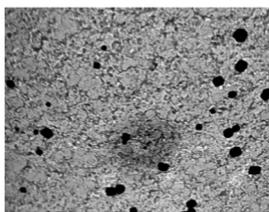
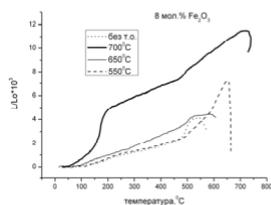
Структурные особенности синтезированных образцов слоистых двойных гидроксидов в карбонатной СДГ- $CO_3$  и активированной форме СДГ-ОН были исследованы методами рентгенофазового анализа (D8 Advance, Bruker), а текстурные характеристики - с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота (ASAP-2020M, Micromeritics). Методом термического анализа (STA-449C Jupiter, Netzsch) определены условия, необходимые для перехода двойного гидроксида в фазу смешанного оксида. С использованием методов определения точки нулевого заряда поверхности и адсорбции диоксида углерода проведена оценка основных свойств полученных носителей. Анионообменные свойства полученных СДГ исследованы на примере обмена межслоевых  $OH^-$  анионов на хлоридные анионные комплексы Pt(IV) с охарактеризованием состава адсорбированных платиновых форм методом ЭСДО (UV-2501 PC, Shimadzu). Влияние кислотно-основных свойств носителей на свойства полученных катализаторов Pt/ $M_1M_2O_x$  исследовано в модельной реакции дегидрирования пропана (Тр-ции=550°C, P = 1 атм,  $H_2/C_3H_8=0,25$  МСПС=4г( $C_3H_8$ )/гкат·ч)

## ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ДВУХФАЗНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

**Столяр С.В., Антропова Т.В., Анфимова И.Н.,  
Дроздова И.А., Пшенко О.А., Конон М.Ю.**

*Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, 199034,  
Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2  
e-mail: stolser@yandex.ru*

Настоящая работа является продолжением исследования процессов фазового разделения стекол в зависимости от состава и тепловой обработки (т.о.) в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с добавками от 6 до 12 мол.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с помощью дилатометрии и просвечивающей электронной микроскопии (ЭМ) с целью получения нанопористых матриц с магнитными свойствами, начатое в работах<sup>1,2</sup>. На рисунке представлены некоторые полученные нами экспериментальные данные для двухфазного стекла с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , равным 8 мол.%: **А** – ЭМ после выдержки при 550 °С 130 ч, **Б** – ЭМ после выдержки при 700 °С 2 ч, **С** – дилатометрические кривые при нагревании со скоростью 3град/мин. для разных т.о.

**А****Б****С**

На основе полученных экспериментальных данных в докладе обсуждается структура и свойства исследованных двухфазных стекол.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Столяр С.В., Анфимова И.Н., Антропова Т.В., Дроздова И.А. Тез. докл. II меж. конф. «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь–Россия–Украина». 2010, Киев, 370.
2. Столяр С.В., Анфимова И.Н., Антропова Т.В., Дроздова И.А. Тез. докл. IV всеросс. конф. «НАНО-2011». 2011, Москва, 513.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 11-03-00747а.

## ПОИСК НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ БОРАТОВ

**Субанакоев А.К., Базаров Б.Г., Курбатов Р.В., Базарова Ж.Г.**

*Учреждение Российской академии наук  
Байкальский институт природопользования Сибирского отделения  
РАН, 670047, Улан-Удэ, Сахьяновой б,  
e-mail: jbaz@binm.bscnet.ru*

Большое количество боратных соединений прозрачны в широкой области спектра от глубокого УФ до ИК.  $BaB_2O_4$ ,  $LiB_3O_5$ ,  $CsLiB_6O_{10}$ ,  $K_2Al_2B_2O_7$  обладают высоким нелинейно-оптическим коэффициентом, эти соединения перспективны для генерации второй и более высоких гармоник.  $Li_2B_4O_7:Cu$  и  $MgB_4O_7:Du$  используются в дозиметрических системах основанных на термостимулированной люминесценции.<sup>2</sup> Исходной информационной базой для поиска и изучения новых фаз являются двойные тройные и многокомпонентные системы и их фазовые диаграммы.

Целью работы явилось изучение систем на основе оксида бора и одновалентных и двухвалентных металлов и построение их фазовых диаграмм.

Равновесные образцы систем  $LiB_3O_5 - MeB_3O_5$ ,  $BaB_2O_4 - MeB_3O_5$  ( $Me = Rb, Ag, Tl$ ),  $Me_2O - MgO - B_2O_3$  ( $Me = Li - Cs, Tl$ ), приготовленные методом твердофазного синтеза, изучались методами РФА и ДТА. Построены фазовые диаграммы систем. В результате исследования установлено образование соединений:  $Li_{0,5}Me_{0,5}B_3O_5$ ,  $Li_{0,9}Me_{0,1}B_3O_5$   $Me = Ag, Rb, Tl$ ;  $BaAgB_{14}O_{24}$ ,  $BaTlB_5O_9$ ,  $Ba_3Tl_7B_{27}O_{47}$ ,  $Li_{24}Mg_3B_{10}O_{30}$ ,  $Na_4Mg_3B_2O_8$ ,  $Na_{24}Mg_3B_{10}O_{30}$ ,  $K_2Mg_3B_2O_7$ ,  $Rb_2Mg_3B_2O_7$ ,  $Cs_2Mg_2B_{12}O_{21}$ ,  $Tl_2Mg_2B_{12}O_{21}$ .<sup>3,4</sup>

### ЛИТЕРАТУРА

1. Nikogosyan D. Nonlinear optical crystals: a complete survey. – NY.: Springer, 2005. – 427p.
2. Furetta. C. Handbook of thermoluminescence. – Singapore.: World Scientific, 2003. – 451p.
3. Курбатов Р.В., Базаров Б.Г., Субанакоев А.К., Базарова Ж.Г. *Неорганические материалы*. 2010, **46**, 190.
4. Курбатов Р.В., Базаров Б.Г., Субанакоев А.К., Базарова Ж.Г. *Ж. неорганической химии*. 2010, **55**, 311.

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта СО РАН №34 и грантов РФФИ №09-08-90703, 11-03-00867.

## ПОЛУЧЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНА

**Суворова О.В., Захаров В.И., Манакова Н.К., Алишкин А. Р.,  
Мотина А.В.**

*УРАН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, 184209, Апатиты,  
Академгородок, 26а, e-mail: suvorova@chemy.kolasc.net.ru*

При комплексной переработке апатит-нефелиновых руд на глинозем и другие материалы в качестве побочного продукта образуется большой объем силикатного остатка (сиштофа). В отличие от наиболее распространенного природного кремнеземистого сырья сиштоф содержит кремнезем в аморфном состоянии, что обеспечивает большую реакционную способность его во многих технологических процессах.

В исследованиях использовалась технологическая проба кремнезем-содержащего продукта с опытной установки “Глинозем”, действующей на ОАО “Апатит”. Продукт представляет собой тонкодисперсный порошок серого цвета с содержанием  $\text{SiO}_2$  до 93 мас. %. Удельная поверхность материала, составляет  $122 \text{ м}^2/\text{г}$ , насыпная плотность –  $287 \text{ кг}/\text{м}^3$ , истинная –  $2,17 \text{ г}/\text{см}^3$ . Рентгенограмма продукта подтверждает наличие аморфного кремнезема (широко развитое гало).

С использованием кремнеземсодержащих отходов получены керамическая волластонитовая матрица и зернистый пористый материал, применение которого возможно в качестве засыпного утеплителя.

Состав смеси для получения теплоизоляционного материала, мас. %: сиштоф - 40,5, гидроксид натрия концентрацией 45% - 22 (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ), двууглекислый аммоний - 1, золошлаковая смесь - 2,5, вода - 34. С целью снижения себестоимости готового продукта рассмотрена возможность замены части гидроксида натрия на отходы обогащения апатит-нефелиновых руд. Свойства полученного при оптимальных режимах материала: средняя плотность гранул  $150\text{-}240 \text{ кг}/\text{м}^3$ , прочность при сжатии  $0,8\text{-}1,3 \text{ МПа}$ , теплопроводность  $0,075\text{-}0,08 \text{ Вт}/\text{м}\cdot^\circ\text{C}$ .

Полученные в результате предварительных исследований керамические материалы соответствуют требованиям ГОСТ на керамические кирпич и облицовочную плитку (предел прочности при сжатии  $10\text{-}60 \text{ МПа}$ , при изгибе –  $6\text{-}33 \text{ МПа}$ , водопоглощение –  $9\text{-}16\%$ ) и могут быть рекомендованы для изготовления стеновой строительной керамики. По результатам РФА в обожженных материалах фиксируется волластонит и псевдо-волластонит.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта “Ведущие научные школы” НИИ № 6722.2010.3

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАТАЛИТИЧЕСКОГО И НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО СПОСОБОВ ОКИСЛЕНИЯ 2-МЕТИЛНАФТАЛИНА

**Сулман Э.М., Шиманская Е.И., Долуда В.Ю.**

*Тверской государственной технической университет, кафедра Биотехнологии и химии, 170026, г. Тверь, наб. А.Никитина, 22  
e-mail: sulman@online.tver.ru*

Селективное окисление ароматических соединений открывает доступ к большому числу полезных продуктов. Хиноны с различными функциональными группами являются важными интермедиатами в тонком органическом синтезе, поскольку хиноновые фрагменты часто присутствуют в сложных молекулах веществ, используемых в производстве витаминов и лекарственных препаратов. Примером таких соединений является 2-метилнафталин. Наличие двойных связей, карбонильной группы и присутствие в одной молекуле других функциональных групп увеличивает синтетический потенциал таких соединений<sup>1</sup>.

При окислении 2-метилнафталина образуются такие продукты, как 2-метил-1,4-нафтохинон (менадион, предшественник витамина К3), изомерный 6-метил-1,4-нафтохинон, продукты окисления метильной группы, динафтохинон, эпоксихинон и другие продукты глубокого окисления

При некаталитическом окислении продуктом реакции является менадион (предшественник витамина К3). Витамин К3 широко используется в медицине как препарат для повышения свертываемости крови и обладает более высокой антигеморрагической активностью по сравнению с природными витаминами К<sub>1</sub> и К<sub>2</sub>. Выход до 40%.

При окислении с использованием полимерстабилизированных наноструктурированных каталитических систем<sup>2</sup> продуктом реакции является терефталевая кислота. Выход достигает 60%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Miyashita K., Imanishi T. Chem. Rev., v. 105, p. 4515 (2005)
2. Doluda V.Yu, E.M. Sulman, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, N.V. Lakina, A.I. Sidorov, P.M. Valetsky, L.M. Bronstein Chem. Eng. Journal, Vol. 134, 256 (2007)

## О СВЯЗЫВАНИИ РАДИОНУКЛИДА $^{90}\text{Sr}$ ВОДОУДЕРЖИВАЮЩИМ ПОЛИМЕРОМ

**Тавакалян Н.Б.,<sup>а</sup> Сергеева С.Н.,<sup>а</sup> Тадевосян А.О.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Ереванский Институт «Пластполимер», Армения 0007, Ереван, Аришакуняц 127,  
e-mail: plastpolymer@web.am

<sup>б</sup>Институт проблем гидропоники им. Г.С.Давтяна, НАН, Армения 0082, Ереван,  
Норагюх 108, e-mail: annitadevosyan@yahoo.com

Стронций является распространенным в природе элементом и относится к элементам значительной аккумуляции в растениях. Помимо стабильного стронция загрязнение почв и растений возможно радиоактивным стронцием -  $^{90}\text{Sr}$  ( $T_{1/2}=28,1$  года). Изучение поступления в растения и распределение в органах растения радиоактивного стронция является одной из задач сельскохозяйственной радиэкологии. Поведение  $^{90}\text{Sr}$  в окружающей среде связано с концентрацией стабильного макроэлемента - аналога кальция.<sup>1</sup>

В данной работе для выращивания растений показана эффективность нового полиэлектролитного гидрогеля, содержащего кальций в качестве противоиона. Использование такого гидрогеля для выращивания перца (*Capsicum annuum* L.) за счет сохранения влаги в почве уменьшило необходимость в поливе более чем на 30%. Одновременно повышалась урожайность (в 1,3 раза) и содержание витамина С (~10%) в перце.

Особый интерес представляло изучение влияния иона кальция, содержащегося в влагоабсорбенте, на транспорт  $^{90}\text{Sr}$  в системе почва-растение. При выращивании перца в почве 7 км зоны Армянской АЭС, в присутствии полимера в корнеобитаемом слое, накопление  $^{90}\text{Sr}$  в органах перца уменьшилось по сравнению с контролем. Можно предположить, что полимер связывает  $^{90}\text{Sr}$  и препятствует миграции  $^{90}\text{Sr}$  в растение. Об этом свидетельствуют величины коэффициентов накопления  $^{90}\text{Sr}$ . Так, коэффициенты накопления  $^{90}\text{Sr}$  в варианте кальций содержащего полимера уменьшились 1,5 раза по сравнению с контролем. Сорбционные свойства полученных полимеров показаны также в модельных условиях по убыли стронция из раствора солей стабильного стронция. Таким образом, применение водоудерживающих полимеров влияет на транспорт радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  в системе почва-растение.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А.И.Крышев. Радиационная биология. Радиэкология. 2008, **48**, 364.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ- проект А-1671

## КРАУНЗАМЕЩЕННЫЕ ПОРФИРИНАТЫ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ФОТОАКТИВНОГО КОМПОНЕНТА ОРГАНИЧЕСКОГО СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА

**Тамеев А.Р., Тедорадзе М.Г., Чернядьев А.Ю., Ванников А.В.,  
Цивадзе А.Ю.**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31 tameev@elchem.ac.ru*

Краунзамещенные порфирины (КП) образуют весьма устойчивые супрамолекулярные ассоциаты с катионами щелочных и щелочноземельных металлов.<sup>1</sup> КП также способны к самоассоциации в растворе с образованием протяженных цепочек молекул КП.<sup>2</sup> Полиассоциаты КП обладают интенсивным поглощением света в видимой области и, по-видимому, способны обеспечивать транспорт носителей заряда вдоль цепи по аналогии с *J*-агрегатами карбоцианиновых красителей,<sup>3</sup> поэтому КП можно рассматривать как перспективные компоненты для фотоактивного слоя органического фотовольтаического (ФВ) элемента.

В данной работе на примере КП никеля(II) и осмия(II) показана возможность увеличения эффективности работы органических ФВ преобразователей солнечной энергии в результате введения КП в состав полимерной композиции, из которой формируют фотоактивный слой солнечного элемента. Если фотоактивный слой имеет структуру объемного гетероперехода на основе полимерной композиции, то оптимальная концентрация КП составляет примерно единицы масс.%. Эффективность ФВ преобразования в этом случае выше на ~10%, чем в отсутствие добавки молекул КП. Помимо увеличения поглощения солнечного света КП и ассоциаты могут служить дефектами структуры, на которых происходит развал экситонов с образованием свободных носителей заряда. Если в основе фотоактивного слоя лежит композиция полимера и КП, то содержание последнего составляет десятки (до 40) масс.%.<sup>4</sup>

### ЛИТЕРАТУРА

1. Цивадзе А.Ю. *Успехи химии*, 2004, **73**, 1.
2. Чернядьев А.Ю., Плачев Ю.А., Высоцкий В.В., Цивадзе А.Ю. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2011, **47** (принята в печать).
3. Тамеев А.Р., Новиков С.В., Ванников А.В. *Российские нанотехнологии*, 2007, **2**, 97.
4. Колесников В.А., Тедорадзе М.Г., Чернядьев А.Ю., Ванников А.В., Цивадзе А.Ю. *Химия высоких энергий*, 2007, **41**, 135.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы №6 ОХНМ РАН “Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров”

## КОНСТРУИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ ДВУМЕРНЫХ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ БЛОКСОПОЛИМЕРНОЙ ЛИТОГРАФИИ НА ДЕФОРМИРУЕМЫХ ПОДЛОЖКАХ

**Терехин В.В., Дементьева О.В., Рудой В.М.**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук  
119991, Москва, Ленинский просп., 31, dema\_ol@mail.ru*

Так называемая «мягкая» литография является одним из наиболее удобных подходов к созданию наноструктур с заданным расположением элементов<sup>1</sup>. Нами разработан принципиально новый метод конструирования двумерных ансамблей наночастиц (НЧ), сочетающий диблоксополимерную мицеллярную литографию<sup>2</sup> и механическую деформацию пленки (штампа) из полидиметилсилоксана (ПДМС)<sup>3</sup>. Он позволяет формировать высокоупорядоченный ансамбль НЧ металла с требуемым расстоянием между ними, используя в качестве темплата монослой плотноупакованных мицелл дифильного диблоксополимера (ДБС), содержащих в ядрах прекурсор металла.

На первом этапе монослой гексагонально-упакованных мицелл сополимера переносится на поверхность штампа из ПДМС путем извлечения подложки из мицеллярного раствора ДБС. Затем, за счет механического растяжения ПДМС-штампа расстояние между центрами мицелл увеличивается на необходимую величину. При этом можно изменить и тип упаковки мицелл. На заключительном этапе деформированный мицеллярный темплат используется для формирования упорядоченного ансамбля НЧ металла непосредственно на поверхности ПДМС-штампа или на любой гладкой подложке (путем обработки мицеллярной пленки, например, в низкочастотной плазме<sup>4</sup>).

Этот алгоритм позволяет создавать сложные одно- и двумерные структуры из НЧ, которые могут быть использованы в качестве шаблона в коллоидной литографии или как модели материалов для нанооптоэлектроники.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang J., Yang B. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 3411.
2. Spatz J.P., Mössmer S., Hartmann C. et al. *Langmuir*, 2000, **16**, 407.
3. Li X., Wang T.Q., Zhang J.H. et al. *Langmuir*, 2010, **26**, 2930.
4. Glass R., Arnold M., Cavalcanti-Adam E.A. et al. *New J. Phys.*, 2004, **6**, 101.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 10-03-00834.

## СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ПО ОТНОШЕНИЮ К ПРИРОДНЫМ СОРБЕНТАМ

**Терехов А.А., Балоян Б.М.**

*Международный университет природы, общества и человека «Дубна», филиал «Угреша», 140090, Московская обл., г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д. 24,  
e-mail: nil.ugresha@gmail.com*

В настоящее время весьма актуальной является проблема соответствия питьевой воды нормам СанПин по микробиологическим показателям. Существующие методы обеззараживания воды, такие как хлорирование, озонирование или УФ-облучение весьма ресурсо- и энергозатратны и зачастую весьма не экологичны, что ведет к необходимости поиска альтернативных методов.

Давно известно что ионы серебра обладают антибактериальным действием<sup>1</sup>. Растворы «серебряной воды» различного происхождения достаточно широко применяются для обеззараживания в медицинской практике и других областях. Наночастицы серебра (НЧС) более эффективны по своему биоцидному воздействию, кроме того они проявляют и противовирусную активность<sup>2</sup>. Но из-за потенциальной опасности негативного воздействия НЧС на организм в процессе обеззараживания воды их следует наносить на сорбент-носитель.

Исследованы сорбционные свойства природных сорбентов: кварцевого песка, цеолита, вермикулита и перлита по отношению к раствору НЧС. Для нанесения на сорбенты использовали серийно-выпускаемый в России раствор НЧС торговой марки «AgБион»<sup>3</sup>, представляющий собой обратно-мицеллярный раствор сферических НЧС ( $d = 9-15\text{нм}$ ) с поверхностно-активным веществом в изооктане. Изучение сорбционных свойств проводилось методом фотометрии раствора НЧС через различное время контакта с сорбентом.

Получены кинетические кривые сорбции НЧС на сорбентах. Установлено, что наилучшую сорбционную активность проявляет вермикулит. Показано, что цеолит, обладающий наименьшим размером пор, адсорбирует только мелкие НЧС.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кульский Л.А. Серебряная вода, 9 изд. Киев, Наукова думка, 1987. – 136с.
2. Sondi I., Salopek-Sondi B. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **275**, 177.
3. Яровая М.С. Патент 2341291 РФ, 2007.

## СОЗДАНИЕ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ НА БАЗЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

**Терещенко А.В., Бобырь В.В., Савин В.И., Кудрявцева И.В.**

*ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»,*

*191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная д. 49, e-mail: victorm@crism.ru*

Селективное лазерное спекание (СЛС) является одним из перспективнейших методов получения изделий различных геометрических форм с использованием композиционных наноматериалов. Метод СЛС включает в себя ряд «аддитивных» технологий, которые позволяют получать металлические изделия на основе композиционных наноматериалов и которые в ряде случаев являются единственным методом изготовления деталей сложной формы.

Данный метод позволяет применять в качестве строительного материала практически любые металлы и сплавы (Al, Ti, Ni, Fe, Cu, W), которые могут быть расплавлены лазерным лучом без испарения. За счет сверхбыстрой кристаллизации создаваемые детали имеют ультрамелкозернистую или даже аморфную структуру. Таким образом по своим механическим свойствам эти детали не только не уступают, но в ряде случаев значительно превосходят изделия, получаемые из аналогичных сплавов традиционными производственными методами (литье, штамповка). К вышесказанному можно добавить возможность генерировать детали из нетехнологичных с позиции традиционного производства сплавов (т.е. труднодеформируемых или имеющих низкую жидкотекучесть), в том числе – интерметаллидных

В состав метода селективного лазерного спекания входят достаточно большое количество технологий, принципиально сильно отличающиеся друг от друга. На базе ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» создан многофункциональный комплекс, в состав которого входят две наиболее совершенные технологии быстрого прототипирования – это технологии LENS и DMLS[1,2].

В докладе представлены примеры использования данных технологий для получения готовых изделий, а также примеры восстановительного ремонта изношенных рабочих элементов деталей и узлов (турбинные колеса для компрессорного оборудования, пресс-формы сложной геометрии, восстановление режущих кромок бур-фрез и изношенных элементов фильер).

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Бобырь В.В., Терещенко А.В. Создание изделий особо сложной формы для машиностроения на базе композиционных наноматериалов с помощью лазерных технологий // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. 2010. №39. Донецк. С. 7 – 13

2. Зленко М. Технологии быстрого прототипирования - послойный синтез физической копии на основе 3D-CAD-модели. - М.:Машиностроение и смежные отрасли №2 (11), 2003.

## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ АДсорбЕНТЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ТОКСИНОВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА «НЕОРГАНИКА–НЕОРГАНИКА», «НЕОРГАНИКА–ОРГАНИКА»

Тимин А.С., Румянцев Е.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7,  
e-mail: evr@isuct.ru*

С использованием золь-гель технологии при варьировании условий процесса синтеза получены гибридные материалы, содержащие оксиды кремния, алюминия, магния, хрома с включением природных и синтетических полимеров. Получены размерные, морфологические и спектральные характеристики синтезированных материалов. Установлены закономерности влияния условий получения материалов на степень закрепления органического полимера, размеры и морфологию частиц. Изучена адсорбция (в равновесном и кинетическом вариантах) полученных материалов по отношению к билирубину – желчному пигменту и ряду неорганических ионов. В случае билирубина исследована зависимость степени адсорбции от рН используемого водного раствора. Показано, что введение в матрицу оксида кремния бычьего сывороточного альбумина приводит к значительному увеличению адсорбционной способности материала по отношению к билирубину, превосходя известные значения. На основе экспериментальных данных с использованием различных теоретических приближений построены изотермы адсорбции, сделаны предположения о механизмах адсорбционных равновесий. Результаты исследования адсорбции ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и др. и их обработка в рамках теории БЭТ и ТОЗМ позволили определить адсорбционные константы, емкости монослоя и удельную поверхность адсорбента.

Таким образом, получены гибридные материалы, характеризующиеся мезопористой структурой и обладающих высокой адсорбционной способностью к токсинами различной природы. Результаты работы могут быть полезны при разработке новых методов очистки крови от избыточного количества билирубина, образующегося в высоких концентрациях при различных патологиях.

Более подробные данные приводятся в докладе.

Работа выполнена (частично) при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-401.2011.3) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракты № 14.740.11.0617).

## ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСОГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

**Титова Е.Н., Шиян Л.Н.**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050, Томск, пр. Ленина, 30  
e-mail: t\_elena@mail2000.ru*

Нанопорошки алюминия, полученные методом электрического взрыва проводника, активно взаимодействуют с жидкой водой по реакции:  $2Al + 4H_2O = 2AlOОН + 3H_2$ . Продуктом взаимодействия является волокнистая структура оксигидроксида алюминия ( $AlOОН$ ) с удельной поверхностью около  $220 \text{ м}^2/\text{г}$ .

В настоящее время нановолокна  $AlOОН$  применяются для микробиологической очистки воды и воздуха. Наличие уникальных свойств этого материала позволяет исследовать новые пути его получения для расширения области применения.

Целью работы является модифицирование нановолокон  $AlOОН$  в процессе их синтеза в водной среде в присутствии солей.

Для осуществления этого процесса предложен способ синтеза нановолокон в водных растворах солей при температуре  $60^\circ\text{C}$  по принципу сокристаллизации. Выбор солей -  $MnSO_4$  и  $FeSO_4$  обусловлен, во-первых, разной электрохимической активностью катионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  ( $Fe^{2+}/Fe^0 = -0.447\text{В}$ ,  $Mn^{2+}/Mn^0 = -1.192\text{В}$ ) и во-вторых, различным значением рН растворов, обусловленных гидролизом солей при одинаковых молярных концентрациях. Установлено, что концентрация катионов в растворе влияет на структуру и удельную поверхность получаемых нановолокон.

Введение минимальной концентрации катионов, равной  $0,05\%$  для марганца и железа приводит к заметному увеличению удельной поверхности равной  $310,1 \text{ м}^2/\text{г}$  для марганца и  $271,3 \text{ м}^2/\text{г}$  для железа в сравнении с исходным значением равным  $215,8 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Увеличение концентрации катионов до  $5,0\%$  приводит к пассивации поверхности исходного нанопорошка алюминия и полному прекращению реакции взаимодействия нанопорошка алюминия с жидкой водой даже при увеличении температуры до  $100^\circ\text{C}$ .

В работе рассматривается механизм синтеза нановолокон  $AlOОН$  в растворах солей.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России в 2009-2013 г.г.», реализация мероприятия. Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук (ГК №П270 от 23.07.2009г.).

## СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРИСАДОК И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

**Токмачёва Н.Ю., Рубежанская А.П., Попов Ю.В., Ускач Я.Л.,  
Леденёв С.М.**

*Волгоградский государственный технический университет  
400131, Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28,  
e-mail: tons@vstu.ru*

Экономические условия рынка России сегодня обуславливают заинтересованность отечественных производителей смазочных материалов в применении собственных конкурентоспособных композиций присадок, однако использование имеющихся отечественных присадок к трансмиссионным маслам практически сведено к минимуму. Органические соединения с высоким содержанием химически связанной серы являются эффективными присадками к трансмиссионным маслам улучшающие их трибологические свойства.

В настоящей работе приводятся результаты исследования реакции хлорсульфидирования амиленовой фракции монохлористой серой с последующим сульфидированием полученного дисульфохлорида сульфидом натрия.

Установлено, что хлорсульфидирование амиленовой фракции протекает исключительно по правилу Марковникова с образованием ди-(β-хлорпентил)-дисульфида. Сульфидирование полученного дисульфохлорида насыщенным водным раствором сульфида натрия проводили в среде изопропилового спирта в течение 6-8 ч при температуре кипения растворителя.

Состав и строение синтезированных серосодержащих соединений подтверждено масс-, ИК- и ПМР спектроскопией.

Полученные дисульфохлорид и полисульфид амиленовой фракции были испытаны в качестве присадок к трансмиссионным маслам. Проведенные лабораторные испытания образцов трансмиссионных масел группы качества ТМ-4 показали, что данные присадки обладают высокими противозадирными свойствами, при этом образцы приготовленных масел полностью соответствуют требованиям нормативно-технической документации (ТУ 38.301-29-90-97).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. - Л.: Химия, 1985. - 312с.

**ПРИРОДНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ – ОСНОВА  
МАЛОУТХОДНЫХ СИНТЕЗОВ ГРАНУЛИРОВАННЫХ  
ЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ,  
НЕ СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

**Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н.**

*Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимии и катализа РАН,  
450075, г. Уфа, проспект Октября, 141  
e-mail: ink@anrb.ru*

Гранулированные цеолиты используют в качестве адсорбентов для глубокой осушки и очистки от сернистых соединений, а также от углекислого газа различных по составу газовых и жидких сред; адсорбционного разделения смесей углеводородов. Другая большая область практического применения синтетических цеолитов – катионообменники.

Разработаны способы приготовления цеолитсодержащих материалов, гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов цеолита и не содержат связующих веществ. Синтез цеолитов в виде поликристаллических сростков направлен на получение гранулированных продуктов, обладающих максимально возможной адсорбционной ёмкостью, сопоставимой с ёмкостью высокодисперсных цеолитов тех же структурных типов и высокой механической прочностью.

В литературе описаны варианты синтеза гранулированных цеолитсодержащих материалов с использованием в качестве источников Al и Si только природного алюмосиликата - каолина. Однако, для получаемых из каолина цеолитсодержащих продуктов характерны следующие недостатки: степень кристалличности не превышает 80% мас., присутствуют примеси фазы цеолита типа содалита до 5,0% мас. и их адсорбционные свойства находятся на уровне адсорбентов со связующим.

Нами показано, что только введение в состав исходных гранул не менее 30% мас. высокодисперсного цеолита А или Х позволяет получить после кристаллизации продукт со степенью кристалличности, близкой к 100%, при отсутствии фазы содалита.

Поскольку цеолитные материалы, гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов цеолита А или Х с высокими значениями адсорбционной ёмкости и катионообменной способности, не удастся синтезировать из каолина без использования кристаллической добавки, нами была выдвинута идея о использовании каолина в качестве основного источника алюминия и кремния при синтезе этой добавки.

В широком интервале значения параметров была исследована кристаллизация порошкообразного метакаолина, полученного термообработкой каолина, в цеолиты NaA или NaX. Полученные результаты позво-

лили сделать вывод о том, что из метакаолина можно синтезировать мелкодисперсные NaA и NaX, которые по своим характеристикам, практически, не уступает продуктам, синтезированным из растворов алюмината и силиката натрия.

В дальнейшем разработаны способы синтеза гранулированных цеолитов NaA и NaX без связующего, которые по своим свойствам не уступает адсорбентам из синтетического сырья. Способы включают стадии смешения природного алюмосиликата каолинитовой структуры, кристаллической добавки (синтезированные из метакаолина мелкодисперсные NaA или NaX) и порообразующих добавок, формовки и прокалики гранул при  $600-650^{\circ}\text{C}$  4-6ч в токе воздуха и последующей кристаллизации при  $60 - 100^{\circ}\text{C}$  в водных растворах, содержащих катионы натрия и алюминия или кремния.

## СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СТИРИЛПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИНА И ХИНОКСАЛИНА

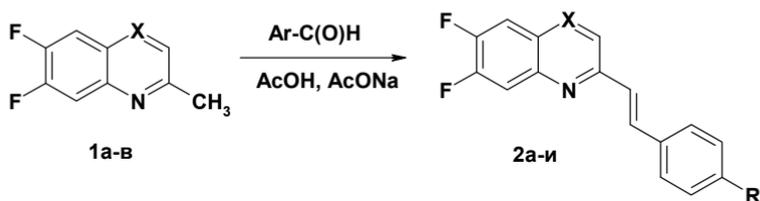
**Грашыхова Т.В.<sup>а</sup>, Носова Э.В.<sup>а</sup>, Устюгов В.С.<sup>а</sup>, Валова М.С.<sup>б</sup>,  
Липунова Г.Н.<sup>б</sup>, Чарушин В.Н.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, ул. Мира 19,  
e-mail: emily74@rambler.ru

<sup>б</sup>Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
620219 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 22

Флуоресцентные стироловые красители и металлохелаты представляют собой важнейшие электролюминесцентные органические материалы.

Конденсацией 6,7-дифторхинолина **1а**, 2-метил-6,7-дифторхинолин-4-карбоновой кислоты **1б** и 2-метил-6,7-дифторхиноксалина **1в** с бензальдегидом, *n*-нитробензальдегидом и *n*-метоксибензальдегидом при нагревании в ледяной уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия в течение 6-12 ч были синтезированы новые *транс*-2-(арилвинил)-6,7-дифторбензазины **2а-и**.



**1:** X=CH (**а**), C-COOH (**б**), N (**в**); **2:** X=CH, R=H (**а**), OMe (**б**), NO<sub>2</sub> (**в**); X=C-COOH, R=H (**г**), OMe (**д**), NO<sub>2</sub> (**е**); X=N, R=H (**ж**), OMe (**з**), NO<sub>2</sub> (**и**).

Стирилбензазины **2а-и** проявляют фотолюминесценцию в растворе ацетонитрила с максимумом испускания в области 399-569 нм. Замена R=H на R = OMe или NO<sub>2</sub> приводит к смещению полосы испускания в более длинноволновую область. Наибольший Стоксов сдвиг имеет соединение **2и** (200 нм). Производное **2з** характеризуется наибольшим значением квантового выхода (0.186).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Salbeck J., Bunsenges B. *Phys. Chem.*, 1996, **100**, 1667.

Работа при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-03-00718, Госконтракта ГК-02.740.11.0260 и гранта научных школ НШ-65261.2010.3.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ СВЕРХ МАЛЫМИ КОЛИЧЕСТВАМИ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ, ТЕХНОЛОГИЯ

**Тринеева В.В.<sup>1</sup>, Хохряков Н.В.<sup>2</sup>, Кодолов В.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт прикладной механики УрО РАН  
426067 Ижевск, Т. Барамзиной, 34; e-mail: vera\_kodolova@mail.ru*

<sup>2</sup>*Научно-образовательный центр химической физики и мезоскопии,  
Удмуртский Научный Центр УрО РАН – Ижевский государственный  
технический университет, 426069 Ижевск, Студенческая, 7;  
e-mail: kodol@istu.ru*

Высокая активность наноструктур дает возможность использовать их для модификации материалов в сверхмалых количествах. Для объяснения многочисленных фактов влияния таких количеств на свойства материалов предложена гипотеза, согласно которой в случае взаимодействия наноструктуры с молекулами среды самоорганизация среды происходит эффективно при близости или совпадении колебаний отдельных фрагментов наноструктуры и химических связей молекул среды (квантово-химическая модель).

Процессы самоорганизации в средах и в композициях можно уподобить процессам зарождения и роста кристаллических фаз. При этом рост может быть одно-, двух- и трехмерным.

Экспериментальная проверка выдвинутых положений проведена на композициях для получения пенобетонов, материалов на основе эпоксидных смол, поликарбоната и поливинилхлорида. Согласно проведенным расчетам и экспериментальным результатам содержание наноструктур для выбранных материалов соответствует 0,01–0,0001%. Оптимальное содержание наночастиц в материалах зависит от состава, размера и формы применяемых металл/углеродных наноструктур, природы материала и условий модификации.

Для равномерного распределения наноструктур в массе композиции получены тонкодисперсные суспензии углеродных металлсодержащих наноструктур. Для модификации указанных материалов разработаны соответствующие тонкодисперсные суспензии. При введении их в модифицируемые материалы существенно меняются их свойства. Например, модификация клевого подслоя с помощью тонкодисперсной суспензии на основе толуола, содержащей 0,0001% медь/углеродного нанокompозита, приводит к повышению адгезионной прочности пары «каучук СКЭПТ – титан» на 80%. Отмечено также снижение температуропроводности композиции.

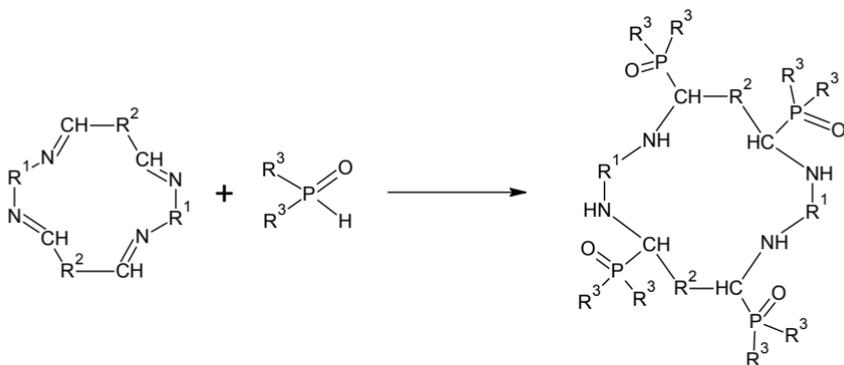
Улучшение характеристик выявлено также при модификации сверх малыми количествами других указанных материалов.

## МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИНОФOSФОРИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

**Тришин Ю.Г., Анисимова Н.А., Тамм Л.А.,  
Данилова Л.В., Карпова Е.А.**

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных 4, e-mail:  
trish@YT4470.spb.edu*

Макроциклические аминофосфорильные соединения, в которых атом азота входит в состав гетероцикла, а фосфорильная группа, связанная с соседним атомом углерода, находится вне цикла, до настоящего времени практически не были синтезированы и не использовались в качестве «хозяев» для создания супрамолекулярных систем. Впервые такие соединения получены нами путем взаимодействия макроциклических азометинов с гидрофосфорильными соединениями.



$R^1, R^2$  = алкил, циклоалкил, арил, гетерил;  $R^3$  = алкил, арил, бензил, алкоксил, гидроксил

Учитывая важную роль предорганизации молекул «хозяев» супрамолекулярных систем, использованы азометины с различными размерами цикла, в которых группа  $C=N$  связана как с жесткой ароматической или гетероароматической структурой, так и с гибкой алифатической, а заместители при атоме фосфора различаются по электронодонорным, пространственным и гидрофильным характеристикам. Полученные фосфорилированные макроциклы исследуются в супрамолекулярных системах (комплексы включения, экстрганты ионов металлов, физиологически активные вещества др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 11-03-00648.

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА АД1-МА2-0-АД ПОСЛЕ ПРОКАТКИ И ТЕРМООБРАБОТКИ

Трыков Ю.П., Арисова В.Н., Пономарева И.А.

*Волгоградский государственный технический университет  
(e-mail: mv@vstu.ru)*

Магниево-алюминиевые композиционные материалы (КМ), полученные сваркой взрывом (СВ), применяются в качестве переходных элементов в ответственных конструкциях [1]. Данная работа посвящена исследованию фазового состава и характеристик тонкой структуры алюминия и магниевого сплава сваренного взрывом трехслойного композита АД1 - МА2-0 - АД1 после СВ, прокатки при степенях обжатия 10 и 40% и термообработки (ТО) при 400 °С, 1 ч. Металлографические исследования волнообразного профиля границы соединения показали, что синусоидальная форма волны у образца после СВ, с повышением степени обжатия изменяется, происходит сглаживание волнового профиля, интерметаллидные включения на границах раздела АД1 с МА2-0 отсутствуют. После ТО наблюдается наличие интерметаллидной прослойки в зоне соединения. Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что при обжатии 10% на верхней границе соединения идентифицированы фазы - AlMg, Al<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>Mg, а на нижней границе на расстоянии 0,05 мм от зоны соединения – только AlMg. После прокатки при степени обжатия  $\varepsilon_x=40\%$  происходит рост диффузионной прослойки до 0,1 мм на верхней границы с фазовым составом, аналогичным прокатанному состоянию обжатием 10%, а на нижней зоне соединения до 0,05 мм, кроме фазы AlMg появляется фаза Al<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>. Диффузия как при  $\varepsilon_x=10\%$ , так и при  $\varepsilon_x=40\%$  после термической обработки происходит преимущественно в АД1. Установлено, что прокатка существенно изменяет характеристики тонкой структуры магниево-алюминиевого композита в околошовной зоне протяженностью до 0,1 мм. При этом распределения физических уширений рентгеновских отражений, микронапряжений и размеров блоков мозаики носят сложный характер. ТО прокатанного композита снижает структурные искажения кристаллической решетки в околошовной зоне: уровень микронапряжений достигает минимальных значений, а блоки мозаики укрупняются.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трыков Ю.П., Шморган В.Г., Гуревич Л.М. Слоистые композиты на основе алюминия и его сплавов. – М.: Metallurgizdat, 2004. – 230 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

Тужиков М.О., Зотов С.Б., Тужиков О.И.

*Волгоградский государственный технический университет, 400131, Россия,  
Волгоград, пр.Ленина 28, e-mail: zotov\_sb@vstu.ru*

Интерес к полимерным продуктам на основе винилфосфоновой кислоты и ее производных в последние годы интенсивно возрастает<sup>1-4</sup>, что связано с одной стороны со спецификой их строения, а с другой - с широким спектром направлений их использования: антипирены, ионообменные мембраны, допанты, адгезивы, пломбирочные материалы, ингибиторы коррозии и др.

Нами под действием микроволнового излучения на ди-( $\beta$ -хлорэтиловый эфир)  $\beta$ -хлорэтилфосфоновой кислоты получены смеси производных винилфосфоновой кислоты<sup>5</sup> (14,6% винилфосфоновая кислота, 54,0%  $\beta$ -хлорэтиловый эфир винилфосфоновой кислоты, 21,4% циклический эфир: 2-винил-2-окса-1,3-диокса-2-фосфоциклопентан, 10% олигомерные производные винилфосфоновой кислоты), которые использовались для прививки на активированные образцы промышленных углей (АР-В, БАУ, СКТ, АГМ-2).

Активацию проводили действием микроволнового излучения при температуре 500°C в инертной среде. Прививку осуществляли в 50% водном растворе мономера, продутого аргоном, при температуре 80°C. Далее образец угля промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили при 100°C/15мм.рт.ст до постоянного веса. О количестве привитого мономера судили по содержанию фосфора в полученном угле и результату потенциметрического титрования кислых групп. Количество привитого полимера в зависимости от марки угля изменялось от 23% (БАУ) до 60% (АГМ-2).

Полученные угли планируется использовать в качестве ионообменных смол.

### ЛИТЕРАТУРА

1. T.Wagner, A.Manhart, N.Deniz *Macromol Chem. Phys.* **210**, 1903 (2009).
2. M.Millaruelo, V.Steinert, H.Komber *Macromol Chem. Phys.*, **209**, 366 (2008).
3. Pfeifer T., Witteler H., Dietsche F. Патент WO2007080152A1, 2007.
4. Klopsch R., Millaruello M., Steinert V. Патент WO2008090153A3, 2008.
5. Тужиков М.О., Тужиков О.И., Хохлова Т.В. *Известия ВолгГТУ*, **Т39**, №1, 60 (2008).

## СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ СТОКОВ

**Тужиков О.О., Хохлова Т.В., Броховецкий Д.Б., Сычев Н.В.,  
Тужиков О.И., Желтобрюхов В.Ф.**

*Волгоградский государственный технический университет,  
400131, Волгоград, пр. Ленина, 28, e-mail: cand@vstu.ru*

Одним из видов техногенных отходов являются сточные воды. На европейской территории Российской Федерации расположено 9 городов, стоки которых превышают 100 млн. куб. м. в год. Под данным Госкомстата, пальма первенства в этом списке принадлежит Самаре со сбросом более 250 млн. куб. м. в год. На четвертом месте находится Волгоград с общим объемом стоков более 150 млн. куб. м. в год. Более 25 % всех сточных вод содержат ионы металлов: ртути, железа, никеля, кадмия и др. Учитывая огромные объемы стоков и низкие концентрации загрязнителей, наиболее эффективным способом извлечения их является использование ионообменных материалов и/или сорбентов.

Другим крупнотоннажным техногенным отходом являются амортизованные резинотехнические изделия, среди которых доля автомобильных шин наиболее значима. В общем объеме твердых отходов они составляют более 1 %.

Авторами показана возможность получения ионообменных материалов на основе измельченных вулканизатов путем их поверхностной модификации. Для этого были проведены исследования введения на поверхность резиновой крошки различных функциональных групп – от сильнокислотных до слабокислотных. На поверхность были введены фосфор-, азот-, серу-, кислородсодержащие функциональные группы, способные образовывать комплексные соединения с ионами различных металлов – меди, кадмия, ртути, железа, никеля и хрома. Показана эффективность использования предложенных методов модификации и сорбции. В некоторых случаях сорбционная емкость резиновой крошки превышает сорбционную емкость промышленно выпускаемых ионообменных смол.

Учитывая объемы сточных вод и технологичность методов модификации полимерных отходов, можно отметить перспективность организованного производства сорбентов ионов тяжелых металлов из сточных вод с целью извлечения ценных компонентов.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСОПОЛИОКСОКОМПЛЕКСА ВОЛЬФРАМА

Тучапская Д.П.,<sup>а</sup> Бескопыльный А.М.,<sup>а</sup> Пай З.П.,<sup>б</sup> Попов Ю.В.<sup>в</sup>

<sup>а</sup>Волгоградский филиал Учреждения Российской академии наук Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, 400097, г. Волгоград, ул. 40 лет ВЛКСМ, 63. E-mail: VFcatalysis@yandex.ru

<sup>б</sup>Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5.

<sup>в</sup>Волгоградский Государственный Технический Университет, 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28

Изучена возможность одностадийного окисления пероксидом водорода моно- и ди- ароматических спиртов до соответствующих карбоновых кислот в присутствии гомогенного бифункционального катализатора. Реакции осуществляются в двухфазной системе (водная фаза - органическая фаза) без применения органических растворителей. Роль органической фазы выполняет субстрат. Катализатор - пероксополиоксокомплекс вольфрама – синтезировали по методике описанной в работах <sup>1,2</sup>. Выявлено влияние заместителей на протекание реакции окисления.

Так же в данной работе показана реализация метода межфазного катализа для исследования возможности получения алифатических моно- и дикарбоновых кислот – ценных продуктов основного органического синтеза.

Показано, что органические кислоты могут быть синтезированы в мягких условиях (температура 85°C и 1 атм.) при низких концентрациях катализатора с высокими конверсией и селективностью по целевому продукту.

В ходе проведения экспериментов были выяснены различные факторы, влияющие на выход карбоновых кислот. Определены оптимальные условия проведения каталитических реакций окисления.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Venturello C., Ricci M. // J. Org. Chem. 1986. Vol. **51**. №9. P. 1599;
2. З.П. Пай и др. *Изв. РАН Сер. Хим.* 2005, Т. **54**, №8, С. 1794-1801

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о новых материалах РАН (проект №5.7.3)

## **ВЛИЯНИЕ СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ЕЕ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ С КОМПОНЕНТАМИ ЭПОКСИПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ**

**Удоратина Е.В., Торлопов М.А., Ситников П.А., Васенева И.Н., Кучин А.В.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48, e-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru*

Использование биополимерных наполнителей (полисахаридов и их производных) в композиционных материалах на основе синтетической полимерной матрицы придает им способность разлагаться под действием окружающей среды. При создании таких материалов важным является поиск правильного соотношения компонентов природного и синтетического происхождения, разработка методов воздействия на полимерные составляющие для увеличения их реакционной способности, которые позволят формирование химической связи между их молекулами, что в итоге способствует сохранению и повышению эксплуатационных характеристик синтезированных композитов.

В связи с этим проведено исследование (ИК-Фурье спектроскопией, дифференциальной сканирующей калориметрией, рентгенофазовым анализом, химическими методами) влияния структурно-химических способов модификации природного полисахарида (целлюлозы) на ее реакционную способность с исходными компонентами эпоксидного полимера. Получены полифункциональные соединения целлюлозы, содержащие привитые активные группы (меркапто-, amino- и др. группы), что приводит к образованию химических связей между эпоксидными группами и поверхностью природного полимера. Для увеличения реакционной способности целлюлозы в реакциях модификации проведено воздействие ультразвуком на полимерную матрицу.

Получены композиционные полимерные материалы на основе компонентов полимерной матрицы (эпоксидианового олигомера марки ЭД-20, изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида) и природных компонентов – производных целлюлозы. Проведена оценка влияния образцов модифицированных целлюлоз на теплофизические и механические свойства исходной полимерной матрицы. Показано, что проведение предварительной ультразвуковой обработки синтетических полимеров способствует равномерному распределению частиц модификаторов в них, что улучшает свойства композиционного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений», проект 09-Т-3-1009.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЁКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$

**Усович О.В.<sup>а</sup>, Ленников В.В.<sup>б</sup>, де ла Фуенте Г.Ф.<sup>б</sup>, Трусов Л.А.<sup>а</sup>,  
Казин П.Е.<sup>а</sup>, Третьяков Ю.Д.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> *Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,  
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3,  
usovich@gmail.com*

<sup>б</sup> *Институт Наук о Материалах Арагона, Университет Сарагосы, Сарагоса,  
улица Марии Де Луна, д. 1*

В настоящее время большое внимание уделяется недавно обнаруженной в ряде висмут-содержащих стёкол широкой полосе люминесценции в ближней ИК - области (1100 – 1400 нм), которая интересна в связи с остро стоящей проблемой освоения второго телекоммуникационного окна прозрачности. Известно, что атом висмута в степени окисления +3 проявляет люминесценцию в ближнем УФ - области и голубом спектральном диапазоне, но люминесценции в ИК - области для такого состояния Вi не наблюдали. Существует множество гипотез о природе люминесцентных центров, такие как ионы  $\text{Bi}^{+5}$ ,  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{BiO}$ , димеры  $\text{Bi}_2$ ,  $\text{Bi}_2^-$ ,  $\text{Bi}^0$  и даже точечные дефекты. Однако до сих пор природа люминесцентных центров в висмут-содержащих стёклах не ясна.

В настоящей работе были получены аморфизованные образцы составов  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$  ( $x = 0.01-2$ ). Данные стёкла были получены методом лазерной обработки. Аморфизация порошков проводилась с помощью импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера при комнатной температуре. Цвет образцов зависит от их состава: белый ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 \leq 0.1$  мол. %), бледно-розовый (до 1 мол. %) и темно-коричневый (более 1 мол. %).

Спектры диффузного отражения показали наличие пиков поглощения в области 230, 500, 700, 1000 нм. Согласно литературным данным, эти пики можно отнести к наличию висмута в системе.

В ходе работы была изучена люминесценция в широком диапазоне (от видимой до ближней ИК - области). Отметим, что все аморфизованные образцы имеют красную люминесценцию ( $\lambda_{\text{exc}} = 320$  нм). Также наблюдаются пики люминесценции в ближней УФ - области, голубой и ближней ИК - области спектра. Интенсивность люминесценции зависит от содержания Вi в образце.

Образцы были также исследованы методами РФА, ИК - спектроскопии, РФЭС, ДТА.

Таким образом, в работе были подобраны условия аморфизации висмут-содержащие силикатные системы импульсным  $\text{CO}_2$ -лазером. Химические состояния висмута в стекле были изучены и сопоставлены со спектрами люминесценции.

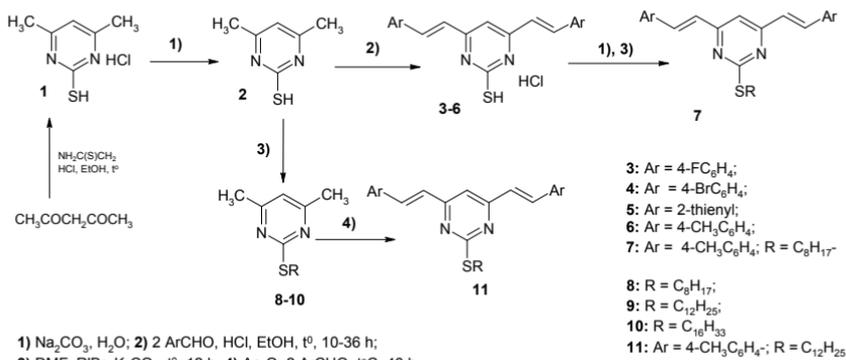
## НОВЫЕ СОПРЯЖЕННЫЕ МОНОМЕРЫ И ОЛИГОМЕРЫ НА ОСНОВЕ 4,6-ДИМЕТИЛПИРИМИДИН-2-ТИОЛА

Усталова Т.В.<sup>а</sup>, Шкляева Е.В.<sup>б</sup>, Абашев Г.Г.<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Пермский государственный университет, 614990, Пермь, ул.Букирева, 15, e-mail: gabashev@psu.ru

<sup>б</sup> Естественнонаучный институт Пермского университета, 614990, Пермь, ул Генкеля, 4

в Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, 614013, ул. ак. Королева, 3а



Основой органической электроники в настоящее время являются сопряженные органические полимеры и олигомеры. На их основе созданы органические светодиоды(OLEDs), органические полевые транзисторы(FETs), солнечные батареи и т.д. Синтез новых сопряженных соединений, включающих в полимерную цепочку одновременно донорные и акцепторные фрагменты, является важной задачей для многих приложений органической электроники. Сопряженные полимеры, включающие пиримидиновый фрагмент, мало исследованы.

Конденсацией пиримидина (2) с альдегидами в среде этанола (катализатор – HCl) нами получены соли 2-мерkapто-4,6-ди-(2 арилвинил)пиримидинов (3-6). Алкилированием свободного основания пиримидина (6) в среде ДМФА получен 2-алкилтио-4,6-ди-(2-арилвинил)пиримидин (7). С другой стороны, алкилированием пиримидина (2) были получены 2-алкилтиопиримидины (8-10). Конденсацией пиримидина (9) с *n*-толуиловым альдегидом с высоким выходом (80%) синтезирован 2-октилтиопиримидин (11). Соединения не описаны в литературе, их структура доказана методами ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрией, а так же элементным анализом.

Работа выполнена при финансово поддержке гранта РФФИ № 10-03-96038.

## ЦИНК- И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЙ ГИДРОКСИАПАТИТ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

**Фадеева И.В., Бакунова Н.В., Баринов С.М., Комлев В.С.,  
Фомин А.С., Гурин А. Н.**

*Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (ИМЕТ РАН), 119991, Москва, Ленинский пр-т, 49  
ФГУ «Центральный научно-исследовательский институт стоматологии и челюстно-лицевой хирургии Минздравсоцразвития РФ» 119992, г. Москва,  
ул. Тимуров Фрунзе, 16 E-mail: fadееva\_inna@mail.ru*

Гидроксиапатит ( $\text{ГА}$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) – синтетический аналог минеральной компоненты костной ткани – широко используют в медицине в качестве материала для замещения костной ткани<sup>1</sup>. ГА биосовместим со средой организма человека, остеокондуктивен и является идеальным инертным носителем для клеточных культур. Для придания ГА специфических свойств можно использовать химическое модифицирование, в частности анионное и катионное замещение. Особый интерес представляют цинк- и сереброзамещенные ГА. Выбор именно этих ионов связан с их биологической ролью в организме. Так, ионы цинка необходимы для синтеза коллагена и формирования костей в организме, дифференцировки клеток, функционирования различных ферментов и др.<sup>2</sup>. Серебро является хорошим иммуномодулятором, под влиянием ионов серебра повышается количество иммуноглобулинов. Серебро при введении его в организм концентрируется в очагах воспаления, опухолях, печени, почках, коже<sup>3</sup>

Осаждением из водных растворов синтезируются порошки серебро- и цинксодержащих ГА со степенью катионного замещения до 0,2 %. Частичное замещение кальция на цинк и серебро в ГА приводит к уменьшению размера частиц. Частицы цинксодержащих ГА имеют пластинчатую морфологию, серебросодержащих – равноосную форму. Поведение этих материалов при обжиге различно. Биологическая активность цинкзамещенного ГА по отношению к штамму *E.Coli* в 2 раза превосходит биологическую активность сереброзамещенного ГА.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №09-02-01259-а, Программы Президиума РАН П21 и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных – кандидатов наук (№МК-235.2010.3).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2005. - 204 с.
2. Cunejt Tas A., Bhaduri S.B., Jalota S. // Mater. Sci. Eng C. 2007. V.27. P.394–401.
3. Скальный А.В. Биоэлементы в медицине. М.: Оникс 21 век. 2004. 272 с.

## ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ РЕЗИНА - КОРД

**Фазылова Д.И., Зенитова Л.А., Хусайнов А.Д., Штейнберг Е.М.**

*Казанский государственный технологический университет, 420015,  
г. Казань, ул. К.Маркса, 68  
e-mail: dina-fazylova@yandex.ru*

Проблема крепления текстильных кордов к резине в шинах является актуальной. Известно, что кордные нити несут основную нагрузку во время работы шины, обеспечивая последней прочность, эластичность, износостойкость и сохранение заданной формы.

Производство полиэфирного волокна является перспективным направлением развития химической промышленности в России. В последнее время в производстве шин в основном используют полиэфирные волокна, основным недостатком которых является плохая адгезия к резине. Для достижения прочной связи резина-корд используют различные методы модификации резины и кордов [1], либо пропитку кордов специальными адгезивами.

Перспективным в этой области является использование плазменной обработки текстильных кордов. Совокупность разных по химической активности и энергии частиц делает низкотемпературную плазму мощным инструментом модификации свойств волокон, сочетающим в себе элементы химических и физических воздействий.

В работе показано, что в результате плазменной обработки происходит увеличение площади контакта резина-корд, наблюдается образование новых полярных группировок на поверхности полиэфирных и полиамидных кордов, которое подтверждено методом ИКС, а также происходит повышение адгезионных показателей в системе резина-корд для полиэфирного корда в 3,3 раза, для полиамидного в 1,5 раза.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллин И.Ш. Высоочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов. Теория и практика применения - Казань: Издательство Казанского университета, 2004. – 423 с.

Работа выполнена в рамках федеральных целевых программ ГК №П478 и ГК №П729.

**ПРОДУКТЫ ДЕТОКСИКАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО ОРУЖИЯ –  
СЫРЬЕВАЯ БАЗА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОЧИСТЫХ  
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ  
ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И ОПТИКИ**

**Федоров В.А.<sup>а</sup>, Николашин С.В.<sup>а</sup>, Потолоков Н.А.<sup>б</sup>,  
Рябенко Е.А.<sup>в</sup>, Холстов В.И.<sup>г</sup>**

<sup>а</sup> Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский просп., 31, fedorov@igic.ras.ru

<sup>б</sup> ООО «НПП «Конверсцентр», г. Обнинск;

<sup>в</sup> ФГУП «Государственный НИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ», г. Москва;

<sup>г</sup> Министерство промышленности и торговли РФ.

В связи с производственными структурными изменениями наша страна лишилась природных источников мышьяка, что исключило возможность производства важнейших компонентов полупроводниковой продукции на его основе. В качестве новой сырьевой базы для производства в нашей стране высокочистого мышьяка и его соединений могут быть использованы продукты детоксикации химического оружия, в частности, люизита.

Представлены научно-технические решения по утилизации продуктов детоксикации люизита с получением востребованной народно-хозяйственной продукции. С целью создания научных основ технологии промышленного производства высокочистых мышьяксо-содержащих соединений и полупроводниковых материалов выполнен цикл физико-химических, технологических и экологических исследований.

В результате разработан научный и методологический подход к решению комплексной задачи по получению высокочистых мышьяк-содержащих веществ из нетрадиционного сырья и полупроводниковых материалов на их основе. Предложена экологически безопасная комплексная технологическая схема производства высокочистого мышьяка из продуктов детоксикации люизита и создана экспериментальная технологическая линия для отработки технологического режима. Получены и сертифицированы опытные партии высокочистого мышьяка с суммарным содержанием микропримесей не более  $1 \cdot 10^{-4}$  мас.%. Выданы исходные данные на проектирование производства высокочистого мышьяка квалификации 6N в блочно-модульном варианте. Разработаны и обоснованы модели возможных производств полупроводниковых материалов на базе высокочистого мышьяка в интересах предприятий электронной промышленности.

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И ПИРОЛИЗ  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ  
K, Na, Ca || NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>**

**Фёдоров А.А., Горбунов А.А., Чекрышкин Ю.С.**

*Институт технической химии УрО РАН,  
614013, Пермь, ул. Ак. Королева, 3  
e-mail: anatology\_fyodorov@mail.ru*

Изучены процессы, протекающие при нагревании поливинилхлорида (ПВХ) в бинарных смесях, содержащих нитраты и нитриты натрия, калия и кальция. В смеси ПВХ – Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – NaNO<sub>3</sub> преимущественно протекают реакции окислительной деструкции ПВХ и взаимодействия продуктов деструкции с компонентами смеси с образованием хлорида и карбоната кальция. При этом связывается 57-89% хлора и 64-71% углерода ПВХ. Предложена схема процесса окислительной деструкции ПВХ и связывания хлора и углерода полимера при взаимодействии с компонентами смесей, включающая ряд последовательных и параллельных реакций.

В расплавах нитратов и их смесей с нитритами щелочных металлов преимущественно протекают реакции пиролиза и дегидрирования ПВХ. Нагревание смеси KNO<sub>3</sub> – NaNO<sub>2</sub> эвтектического состава с ПВХ при температуре 245-260 °С приводит к образованию углеродного остатка с выходом 90-94%. Определены удельная поверхность, общий объем и средний диаметр пор, формы азота в поверхностном слое полученного углеродного материала (аморфный углерод).

В состав материала входят алканы и конденсированные ароматические системы (1,5 мас.%), температура кипения (возгонки) которых выше температуры, при которой протекала деструкция. При формировании ароматических систем в расплаве KNO<sub>3</sub> – NaNO<sub>2</sub> происходит восстановление атомов азота, которые включаются в ароматические гетероциклы (пиридиновый и пиррольный атомы азота), часть которых протонируется хлоридом водорода (четвертичный атом азота – 11,8%). Относительно большое количество кислорода (14,2%), содержащееся в продукте, свидетельствует о наличии карбонильных или карбоксильных групп.

Таким образом, расплавы нитратов и нитритов щелочных и щелочноземельных металлов могут быть использованы в низкотемпературных процессах утилизации отходов галогенсодержащих полимерных материалов, а также в производстве углерода и графита.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН, проект «Разработка физико-химических основ низкотемпературного метода переработки отходов галогенсодержащих материалов» и РФФИ, проекты 08-03-00170а и 11-03-00379а.

## ВЛИЯНИЕ ДИАМАГНИТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СОСТОЯНИЕ АТОМОВ МАРГАНЦА В МАНГАНИТАХ ЛАНТАНА

**Федорова А.В., Чежина Н.В.**

*Санкт-Петербургский государственный университет  
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26.  
avfedorova@gmail.com*

Эффект колоссального магнитосопротивления, наблюдаемый в замещенных манганитах лантана  $R_{1-x}A_xMnO_3$  (где R – редкоземельный элемент; A – допирующий двухвалентный катион), определяется характером обменных взаимодействий между атомами марганца в различных валентных состояниях. Метод магнитного разбавления, заключающийся в исследовании магнитных свойств твердых растворов изоморфного замещения, позволяет выявить влияние допирующих диамагнитных элементов на состояние атомов парамагнитного элемента и характер обменных взаимодействий.

В работе исследуется влияние природы допирующих элементов на магнитные свойства манганитов лантана со структурой перовскита, допированных иттрием, и содержащих эквивалентные количества кальция и стронция. С этой целью с помощью золь-гель метода синтезированы твердые растворы состава  $x(La_{1-z}Y_z)_{0.67}(Ca_{0.5}Sr_{0.5})_{0.33}MnO_3-(1-x)La_{1-z}Y_zAlO_3$  ( $0,01 \leq x \leq 0,1$ ;  $z=0.1, 0.2$ ). Проведен химический и рентгенофазовый анализ полученных твердых растворов. Содержание атомов марганца устанавливалось с помощью метода атомно-абсорбционной спектроскопии. Для всех образцов измерена магнитная восприимчивость в интервале температур 77-400 К.

Анализ температурных и концентрационных зависимостей эффективного магнитного момента и магнитной восприимчивости показал, что введение атомов иттрия, кальция и стронция в структуру перовскита приводит к агрегации атомов марганца, чего не наблюдается в кальций-замещенных манганитах  $La_{1-0.33x}Ca_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$  [1]. Введение иттрия в позиции лантана усиливает способность атомов марганца к кластеризации, однако увеличение доли иттрия приводит к немонотонному изменению магнитных свойств. Немонотонность изменения магнитных свойств объясняется конкурирующим влиянием размерного фактора замещающего элемента и его поляризующей способности.

Проводится сравнение магнитных свойств исследуемых твердых растворов с манганитами, допированными иттрием и только одним щелочноземельным элементом (кальцием или стронцием) [2].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Чежина Н.В., Михайлова М.В., Осипова А.С. // Журнал общей химии. 2001. Т. 71. №9. С. 1434.
2. Чежина Н.В., Федорова А.В. // Журнал общей химии. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 739-744.

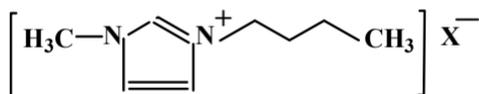
**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ  
АНГИДРИДНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОД  
ДЕЙСТВИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ СОЛЕЙ  
1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ**

**Федосеев М.С.,<sup>а</sup> Груздев М.С.,<sup>б</sup> Державинская Л.Ф.,<sup>а</sup>  
Карманов В.И.,<sup>а</sup> Ощепкова Т.Е.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> *Институт технической химии Уральского отделения РАН, 614013, г. Пермь,  
ул. Академика Королева, 3, e-mail: msfedoseev@mail.ru*

<sup>б</sup> *Институт химии растворов РАН, 153045, г. Иваново,  
ул. Академическая, 1, e-mail: gms@isc-rac.ru*

В последнее время одним из приоритетных направлений современной «зеленой химии» является применение ионных жидкостей в технологии синтеза полимеров. Методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены кинетика и механизм отверждения эпоксидных олигомеров диглицидилового эфира дифенилолпропана (ЭД-20) и олигодиептауретандиепоксида (ПДИ-3АК) изометилтетрагидрофталевым ангидридом в присутствии ионных жидкостей - солей 1-бутил-3-метилимидазолия общей формулы:



где X - Br, BF<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>, HSO<sub>4</sub>.

По каталитической активности они сравнимы с третичными аминами. В отличие от них они являются латентными катализаторами, что позволяет создавать на их основе эпоксидные связующие с высокой стабильностью и жизнеспособностью.

Синтезированы эпоксидные полимеры на основе промышленных эпоксидных олигомеров ЭД-20 и ПДИ-3АК с применением в технологии синтеза 1-бутил-3-метилимидазолий бромиды, как наиболее активного латентного катализатора. Определены физико-механические, термические и структурные характеристики. Установлено участие катализатора в формировании структуры сетчатого полимера, что приводит к повышению температуры стеклования и соответственно теплостойкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ОФИ УрО РАН № 10-33-06-НО, гранта Президента РФ № МК-1625.2009.3 и РФФИ (проект 11-03-96006 p\_урал\_a)

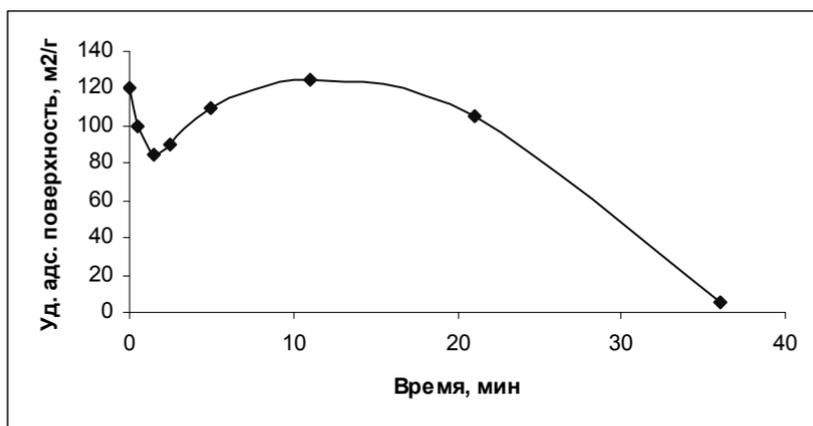
## ОТЛОЖЕНИЕ ПИРОУГЛЕРОДА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

**Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Эстрин Р.И.**

*Московская государственная академия тонкой  
химической технологии (МИТХТ) им. М. В. Ломоносова,  
119571 г. Москва, проспект Вернадского, д. 86,  
oilgas@mitht.rssi.ru*

Процесс пироуплотнения активно используется в производстве углерод-углеродных конструкционных и адсорбционных материалов. Однако не все аспекты механизма отложения пироуглерода на поверхности подложки достаточно изучены.

Один из таких аспектов связан со своеобразным характером изменения удельной адсорбционной поверхности материала в процессе его заполнения пироуглеродом. Характерная зависимость представлена ниже.



Ни одна из существующих моделей механизма образования пироуглерода на поверхности и заполнения пор в материале не объясняет характерное увеличение удельной поверхности. При этом в ряде случаев абсолютное значение максимума превышает исходную поверхность.

По мнению авторов, такой характер изменения удельной поверхности связан с тем, что пироуглерод отлагается не равномерно по всей поверхности сажевой частицы, а дискретно. Первоначально точки отложения пироуглерода локализуются на дефектах кристаллической решетки подложки, которыми являются границы контактов ее кристаллитов.

## ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИ ВЕЩЕСТВ В ЭМУЛЬСИЯХ И АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ В НИХ ФЕНОЛОВ

**Филиппенко Т.А., Николаевский А.Н., Грибова Н.Ю.**

*Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины  
Украина, 03041, Киев-041, ул. Героев Оборона, 15,  
gribovanataliya2007@rambler.ru*

Большое количество материалов – пищевых продуктов, фармацевтических и косметических препаратов, являются гетерогенными системами. При хранении и использовании органическая составляющая таких систем под действием кислорода воздуха окисляется, что приводит к порче продукции. Торможение нежелательных процессов окисления в гетерогенных системах сталкивается с рядом трудностей, связанных с их коллоидно-химической природой и, как следствие, с особенностями антиоксидантной стабилизации. До настоящего времени не выяснено влияние коллоидно-химических факторов на радикально-цепные процессы окисления органических веществ в эмульсиях, а также антиоксидантное действие (АОД) в них фенолов. Целью работы стало изучение особенностей окисления этилбензола и растительного масла в эмульсии масло-вода и влияния на этот процесс фенольных антиоксидантов (АО).

Изучена зависимость скорости процесса окисления от состава эмульсии и условий окисления. Определены условия протекания процесса в кинетическом и диффузионном режимах. Установлены места локализации окисления и отличия в его иницировании по сравнению с гомогенными системами. Получена сложная зависимость скорости окисления от природы и концентрации в системе эмульгатора. Обнаружено специфическое влияние анионных поверхностно-активных веществ на скорость окисления. Показано, что в эмульсии масло-вода автоокисление ускоряется, а иницированный процесс идет медленнее, чем в гомогенных системах. Исследование действия фенольных АО в эмульсиях, проведенное на примере масло- и водорастворимых фенолов показало, что АОД всех изученных соединений ниже, чем в гомогенных системах. Более выраженным действием обладают в эмульсиях маслорастворимые фенолы. Одним из наиболее существенных факторов, влияющих на АОД фенолов в гетерогенных системах является их разделение между фазами. В целом, активность фенольных АО в эмульсиях зависит от многих факторов, в частности, от химического строения, реакционной способности по отношению к радикалам, поверхностной активности и др.

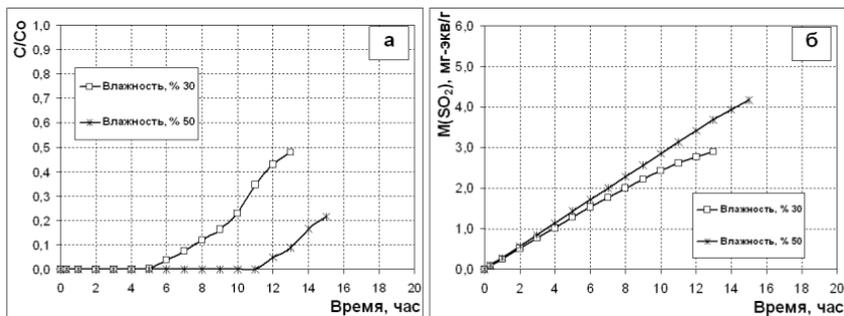
## ВОЛОКНИСТЫЕ АНИОНИТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ КИСЛЫХ ПРИМЕСЕЙ

**Филиппович С.Д., Шункевич А.А., Акулич З.И., Грачек В.И.**

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 220072, Минск,  
Сурганова, 13,  
e-mail: grachek@ifoch.bas.bas-net.by*

С развитием промышленности, в условиях постоянного увеличения антропогенной нагрузки на окружающую среду защита атмосферы от токсичных загрязнителей становится актуальной проблемой. Для очистки воздуха от загрязнителей кислого характера в ИФОХ НАН Беларуси разработаны аниониты на основе полиакрилонитрильного волокна «нитрон», аминированием последнего при повышенной температуре алифатическими полиаминами, одним из которых является N,N-диметиламинопропиламин. Определены обменная емкость, механические характеристики, влагопоглощение, устойчивость волокон в агрессивных средах. Показано, что аниониты обладают обменной емкостью 4–6 мг-экв/г и могут быть переработаны в нетканые материалы.

Проведены испытания синтезированных анионообменных волокон для очистки воздуха от примесей диоксида серы. Испытания ионитов проводились в динамических условиях на слое анионита 6 мм, при концентрации в воздухе  $\text{SO}_2$   $25 \pm 2$  мг/м<sup>3</sup>, скорости газового потока 0,081 м/с, и относительной влажности воздуха 30 и 50%. Результаты испытаний (рисунок) выражены в виде выходных кривых проскока  $\text{SO}_2$  за слоем ионита (а) и зависимостей количества  $\text{SO}_2$ , поглощенного 1 г сорбента (б).



Анализ результатов показывает, что аниониты могут обеспечивать не менее 99%-ную степень очистки воздуха от  $\text{SO}_2$  при времени контакта примеси с анионитом 0,074 с, обладают динамической активностью 1,3 мг-экв/г (при влажности воздуха 30%) и 3,2 мг-экв/г (при влажности 50%). Приведенные характеристики анионитов делают перспективным их применение для тонкой очистки воздуха от  $\text{SO}_2$  и других кислотных примесей ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_3$ ) в «чистых комнатах» предприятий, санитарной очистке вентвыбросов, газо-пылевых респираторах и т.д.

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ-НИКЕЛЯ

**Филонова Е.А., Дмитриев А.С., Цветков Д.С.**

ГОУ ВПО Уральский государственный университет им. А. М. Горького, 620000,  
г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, e-mail: helen.filonova@usu.ru

Материалам, проявляющим одновременное диэлектрическое и магнитное упорядочение, в последнее время уделяется всё большее внимание. Уникальное сочетание свойств может быть востребовано при создании различных электронных устройств. Двойные перовскиты с общей формулой  $A_2BB'O_6$  являются перспективными кандидатами, которые удовлетворяют данным требованиям [1]. Кроме того, эти материалы могут найти применение при изготовлении анодов топливных элементов, так как являются устойчивыми в восстановительных средах [2].

В настоящей работе был синтезирован и изучен двойной перовскит состава  $Sr_2NiMoO_6$ . Рентгенографически исследована динамика самораспространяющегося синтеза из жидких прекурсоров и проведены сравнительные синтезы  $Sr_2NiMoO_6$  с различными органическими восстановителями. Установлено, что оптимальным органическим компонентом является поливиниловый спирт.

Методом порошковой дифракции нейтронов на дифрактометре Д7А (реактор ИВВ-2М, ИФМ УрО РАН) определена кристаллическая структура образца при 298К.  $Sr_2NiMoO_6$  идентифицирован на базе пр. гр.  $I4/m$  с параметрами  $a = 5.5481(2)$ ,  $c = 7.8934(3)$  Å. В температурном интервале 460-540К проведены исследования кристаллической структуры  $Sr_2NiMoO_6$  с использованием дифрактометра ДРОН-6 и высокотемпературной приставки HDK S1. При 530 К зафиксирован фазовый переход из тетрагональной в кубическую структуру (пр. гр.  $Fm-3m$ ,  $a=7.8868(4)$  Å).

Проведены измерения зависимости относительного линейного расширения образца от температуры на dilatометре Netzsch DIL402C.

Измерен магнитный момент образца, рассчитана удельная намагниченность. Температура Нееля составляет 80 К.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Eriksson A. K., Eriksson S.-G., Ivanov S. A. et al./Materials Research Bulletin. 2006. V. 41. P. 144-157.
2. Vasala S., Lehtimäki M., Huang Y. H. et al./ Journal of Solid State Chemistry. 2010. V. 183 (5). P. 1007-1012.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00282-а).

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИТОАКТИВНОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II)

**Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М., Вешняков В.А.**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 163002,  
Архангельск, наб. Северной Двины 17, e-mail: khabarov.yu@mail.ru*

Магнитоактивные соединения (МС) – основа обладающих текучестью и способностью взаимодействовать с магнитным полем магнитных жидкостей, свойства которых определяются свойствами магнитной фазы, дисперсионной среды и стабилизатора. При использовании в скоростных уплотнениях и подшипниковых узлах магнитные жидкости должны обладать низкой вязкостью, малой испаряемостью и высокой термостойкостью, а при использовании в магнитных чернилах – наоборот, высокой испаряемостью. Магнитные жидкости медицинского и биологического назначения должны быть нетоксичны и устойчивы при контакте с живыми клетками и тканями организма.

МС коллоидных размеров образуются при конденсации из смеси солей железа(II) и железа(III) под действием гидроксидов.<sup>1</sup> Для стабилизации магнитной жидкости на водной основе со средним размером частиц магнетита около 10 нм Нилом был применен лигносульфонат натрия.<sup>2-3</sup> Недостатком метода Нила является продолжительная выдержка (2...3 ч) при повышенных температурах.

Предложен синтез МС на водной основе при конденсации хелатов железа(II) с модифицированными лигносульфовыми кислотами из раствора под действием гидроксидов. Исследовано влияние условий проведения модификации лигносульфовых кислот, содержания железа(II) в хелате и условий синтеза на величину его относительной магнитной восприимчивости. Установлено, что это МС обладает относительной магнитной восприимчивостью в 4-5 раз большей, чем у получаемого по методу Нила.

В зависимости от температурного режима синтеза МС образуется за 3...120 мин. Методами планированного эксперимента установлены оптимальные расходы реагентов. В широком диапазоне изменения условий, как модификации лигносульфовых кислот, так и синтеза образуется МС, обладающее текучестью.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Фертман В.Е. Магнитные жидкости. – Мн.: Выш. шк., 1988. – 184 с.
2. Neal J.A. *Patent 4018691 USA*, 1977.
3. Neal J.A. *Patent 4110208 USA*, 1978.

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТВЁРДЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Хадисова Ж.Т.<sup>а</sup>, Абубакарова А.С.<sup>а</sup>, Александрова Э.А.<sup>б</sup>,  
Красавцев Б.Е.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>*Грозненский государственный нефтяной институт,  
364902, Грозный, ул. Авторханова 14/53. e-mail: janna\_h@list.ru*

<sup>б</sup>*Кубанский государственный аграрный университет  
350044, Краснодар, ул. Калинина 13. e-mail: alex2e@yandex.ru*

Понятие «твёрдые углеводороды нефти» относится к товарным и опытным образцам твёрдых парафинсодержащих нефтепродуктов (парафинов, церезинов, восков). Они представляют собой смеси твёрдых при обычных температурах углеводородов, в том числе предельного ряда и изоалканов, а также нафтеновых и ароматических с длинными алкильными радикалами. Они находят широкое применение в различных отраслях промышленности и сельском хозяйстве. При этом большое значение имеет полиморфная модификация их кристаллической фазы в различных температурных условиях. Для парафинсодержащих систем характерны 2 кристаллические фазы: высокотемпературная гексагональная (Н) – мало прочная, но высокопластичная и низкотемпературная ромбическая (R) – прочная, но хрупкая. Нами проведены терморентгенографические исследования полиморфных фазовых превращений парафина В<sub>2</sub>, воска ЗВ-1 и церезина Ц-67 в твёрдом состоянии на дифрактометрах ДРОН-1,-2,-3, оснащенных высокотемпературной приставкой КРВ-1100. С использованием уравнения Брегга-Вульфа для различных сингоний рассчитывались параметры кристаллических ячеек **a**, **b** и **c**. R→Н переход n-алканов определялся по достижению равенства  $a_n = b_n = a_R / \sqrt{3}$ . Этому переходу предшествовал непрерывный процесс термических деформаций кристаллических ячеек. Для интерпретации термических деформаций, исходя из представлений Мюллера о вращающейся гексагональной фазе, разработана количественная модель R→Н – превращения. Установлены особенности термических деформаций кристаллических фаз нефтепродуктов В<sub>2</sub>, ЗВ-1 и Ц-67. Температурная точка R→Н перехода В<sub>2</sub> зависела от длины цепи преимущественного более высокомолекулярного n-алкана. Защитный воск ЗВ-1 при нагревании проявил способность к полиморфизму подобно парафину, но отличался температурами протекания соответствующих стадий фазовых превращений и плавления. Церезин Ц-67 не переходил в процессе нагрева в Н-модификацию, сохраняя R – фазу вплоть до начала плавления. В условиях комнатных температур параметры R-ячеек церезина Ц-67 имели следующие значения: **a** = 7,490 (6) Å,  $\mathbf{a} / \sqrt{3} = 4,32$  Å, **b** = 4,980 (7) Å, **V** = 2317 (8) Å<sup>3</sup>. Эти значения близки к величинам этих параметров для парафинов. Ответственным за параметр **c** элементарной ячейки Ц-67 являлся n-C<sub>38</sub>H<sub>78</sub>.

## ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ ЛИТИЯ, ОДНО- И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Хайкина Е.Г.,<sup>а, б</sup> Солодовников С.Ф.,<sup>в</sup> Басович О.М.,<sup>а</sup>  
Хальбаева К.М.,<sup>а</sup> Кадырова Ю.М.,<sup>а, б</sup> Солодовникова З.А.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup> Байкальский институт природопользования СО РАН,  
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, e-mail: egkha@mail.ru

<sup>б</sup> Бурятский государственный университет,  
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а

<sup>в</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева 3

Среди многочисленных тройных молибдатов (более 450 представителей) значительное место занимают фазы, в состав которых входят литий, другой одновалентный элемент и трехвалентный металл. В докладе обобщены результаты наших исследований по фазообразованию и строению соединений, существующих в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K, Rb, Cs, Tl, Ag}$ ;  $R$  – трехвалентный металл). Построены изотермические сечения более 30 систем и  $T$ - $x$ -диаграммы некоторых важнейших квазибинарных разрезов, на основе которых определены условия твердофазного синтеза и кристаллизации промежуточных фаз; выявлены основные факторы, влияющие на характер фазообразования. Установлено образование около 40 тройных молибдатов, принадлежащих к восьми структурным типам, получены кристаллы и определено строение представителей пяти из них (табл.). С учетом структурных особенностей синтезированных соединений предложены области их практического использования.

Соединение	Пр. гр.; Z	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , °	$R$ , %
$\text{LiRbBi}_2(\text{MoO}_4)_4$	$C2/c$ ; 2	5.3056(5)	12.976(1)	19.578(1)	92.583(6)	2.90
$\text{Li}_2\text{Cs}_3\text{Ga}(\text{MoO}_4)_4$	$I\bar{4}2d$ ; 4	12.1957(6)	—	12.1709(5)	—	1.98
$\text{LiK}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$	$P2_1$ ; 2	7.0087(2)	9.2269(3)	10.1289(3)	107.401(1)	2.80
$\text{LiRb}_2\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$	$Pnma$ ; 4	24.3956(6)	5.8306(1)	8.4368(2)	—	2.11
$\text{LiCs}_4\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$	$P2$ ; 2	15.9404(6)	8.2659(7)	8.3193(6)	105.107(2)	2.85

Наибольшее внимание уделено двум обширным группам изоструктурных фаз  $\text{LiMR}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{K, R} = \text{Bi, Nd--Lu, Y}$ ;  $M = \text{Tl, R} = \text{Bi, Ce--Eu}$ ;  $M = \text{Rb, R} = \text{Bi, La--Eu}$ ) и  $\text{Li}_2M_3R(\text{MoO}_4)_4$  ( $MR = \text{CsFe, CsGa, CsAl, RbGa, RbAl, TlAl}$ ), строение которых производно от структур  $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ , соответственно. Предложен размерный критерий, позволяющий прогнозировать образование соединений семейства  $M'M''Ln_2(\text{MoO}_4)_4$ . Показана стабилизирующая роль лития при формировании тройных молибдатов с указанными структурами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 08-03-00384а.

**ЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ ПРОЦЕССОВ  
СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ  
4-,6-МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
ИЗОБОРНИЛФЕНОЛА**

**Хайруллина В.Р.<sup>а</sup>, Сафарова А.Б.<sup>а</sup>, Габитов И.Т.<sup>а</sup>,  
Герчиков А.Я.<sup>а</sup>, Ахметханов Р.М.<sup>а</sup>, Миннинова Р.Т.<sup>а</sup>,  
Чукичева И.Ю.<sup>б</sup>, Кучин А.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Башкирский государственный университет,  
450074 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32 e-mail: gerchikov@inbox.ru*

<sup>б</sup>*Институт химии Коми НЦ УрО РАН  
167001 г. Сыктывкар, Октябрьский просп., 55  
e-mail: chukicheva-iy@chemi.komisc.ru*

Целью настоящей работы было количественное изучение антиокислительного действия технических смесей на основе и 4- и 6-метилзамещенных производных изоборнилфенола (ТФ1-ТФ5), а также их влияния на термоокислительную деструкцию поливинилхлорида (ПВХ).

Известно, что образцы ТФ1, ТФ2, ТФ4 и ТФ5 представляют собой технические смеси диалкилированных изоборнилфенолов, в то время как образец ТФ3 характеризуется 99%-ной степенью чистоты. Все исследуемые образцы охарактеризованы спектрами ИК, УФ, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

Антиокислительная активность (АОА) смесей изоборнилфенола ТФ1-ТФ5 изучена на модельной реакции инициированного окисления 1,4-диоксана с использованием метода кинетической спектрофотометрии – по изменению во времени концентрации изучаемых антиоксидантов на максимумах их поглощения. В качестве инициатора окислительного процесса выбран азодиизобутиронитрил (АИБН) (скорость инициирования  $V_i = 2 \cdot 10^{-7}$  моль/л•с, температура 348 К). АОА образцов охарактеризована константой скорости ингибирования  $k_{in} \cdot 10^{-3}$  (л/моль•с): 10,0 для ТФ1; 4,7 для ТФ2; 5,3 для ТФ3; 4,8 для ТФ4 и 7,0 для ТФ5 (348К) соответственно.

Показано, что смесь изомеров 4-метил-2,6-изоборнилфенола (ТФ4) в условиях термоокислительного распада жесткого и пластифицированного ПВХ проявляют высокую стабилизирующую эффективность. Максимальное снижение скорости элиминирования HCl, при различных температурах деструкции, как и в случае непластифицированного ПВХ, наблюдается при содержании терпенфенола 2 ммоль/моль ПВХ. При большем содержании антиоксиданта происходит ускорение распада полимера.

## ПРОЦЕССЫ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ

**Халиков С.С., Халиков М.С.**

*ГУ «Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством Академии наук Республики Башкортостан», Россия, Республика Башкортостан, 450029, г. Уфа, ул. Ульяновых, 65. salavatkhalikov@mail.ru*

Технология механохимической модификации биологически активных препаратов позволяет целенаправленно изменять весь комплекс их физико-химических, биологических и токсикологических свойств [1]. При этом в большинстве своем получают продукты с наноразмерными частицами и обладающими более высокой активностью, а иногда, и совершенно новыми свойствами [2].

Целью настоящей работы было продолжение исследований в ряду бензимидазольных антигельминтных препаратов для подтверждения возможности кардинального изменения свойств этих препаратов, как это было показано ранее [3] при механохимической модификации субстанции медамина яблочным пектином. Полученный при этом препарат «медапек» обладал отличным от исходного медамина новым свойством, а именно, проявил высокую эффективность и хорошую переносимость на модели ларвального эхинококкоза белых крыс.

Для выполнения поставленной задачи исходные фармаконы подвергали совместной активации с природными и синтетическими полимерами в аппаратах различной энергонапряженности. Анализ продуктов активации на водорастворимость, дисперсность и морфологию позволяет ожидать и соответствующие изменения антигельминтных свойств.

Работа принимала участие в конкурсе «У.М.Н.И.К.» в Республике Башкортостан» (весенний тур) - 24-25 февраля 2011г.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Душкин А.В., Метелева Е.С., Толстикова Т.Г., Хвостов М.В., Долгих М.П., Толстиков Г.А. Комплексование фармаконов с глицирризиновой кислотой – путь создания лекарственных препаратов повышенной эффективности// Химия в интересах устойчивого развития, №4, 18, (2010), 517-525.
2. Дубинская А.М. Превращения органических веществ под действием механических напряжений (обзор). // Успехи химии, 1999, т.68, №8, С.708-724.
3. Халиков С.С., Кутлымуратов А.П., Садиков Т., Арипов Х.Н. Технология нового поколения антигельминтных препаратов на основе БМК механохимическим способом. III. Изучение физико-химических превращений в ряду бензимидазолов при их измельчении.//Химия природных соединений, 1997, спец-выпуск, С.91-94.

## СИНТЕЗ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**Харламова М.В.<sup>а</sup>, Елисеев А.А.<sup>а</sup>, Яшина Л.В.<sup>б</sup>, Лукашин А.В.<sup>а</sup>,  
Третьяков Ю.Д.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, 119991, Москва, Ленинские горы 1,  
e-mail: mv.kharlamova@gmail.com

<sup>б</sup>ОАО "ГИРЕДМЕТ", 119017, Москва, Б. Толмачевский 5

Одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) вызывают интерес исследователей благодаря их уникальным структурным, электрическим и механическим характеристикам.<sup>1</sup> Особый интерес представляет разработка методов направленного изменения электронных свойств ОСНТ без необходимости их разделения по хиральности. Этот подход может быть реализован путем внедрения в каналы ОСНТ электрон-донорных или акцепторных соединений (металлов, полупроводников, диэлектриков).<sup>2</sup>

Целью данной работы являлась разработка метода направленной модификации электронной структуры нанотрубок путем заполнения их каналов одномерными кристаллами галогенидов марганца и цинка, а также халькогенидов олова, висмута и галлия.

Синтез наноструктур "одномерный кристалл-ОСНТ" был реализован путем капиллярного заполнения внутренних каналов ОСНТ расплавами выбранных соединений с последующим медленным охлаждением для достижения лучшей кристаллизации наночастиц в каналах ОСНТ.

По данным ПЭМ высокого разрешения, заполнение нанотрубок расплавами солей приводит к формированию одномерных кристаллов. По данным спектроскопии КР и спектроскопии оптического поглощения, взаимодействие между внедренными соединениями и стенками ОСНТ определяется химической природой вводимых материалов. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено появление примесного уровня в энергетическом спектре ОСНТ после их заполнения, что свидетельствует о возникновении химического связывания между нанотрубкой и внедренным нанокристаллом. При этом, согласно данным РФЭС, в полученных нанокompозитах происходит перенос заряда со стенок ОСНТ на нанокристаллы неорганических соединений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Iijima S. *Nature*, 1991, **354**, 56.
2. Sloan J., Kirkland A.I., Hutchison J.L. et al. *Chem. Commun.*, 2002, **1**, 1319.

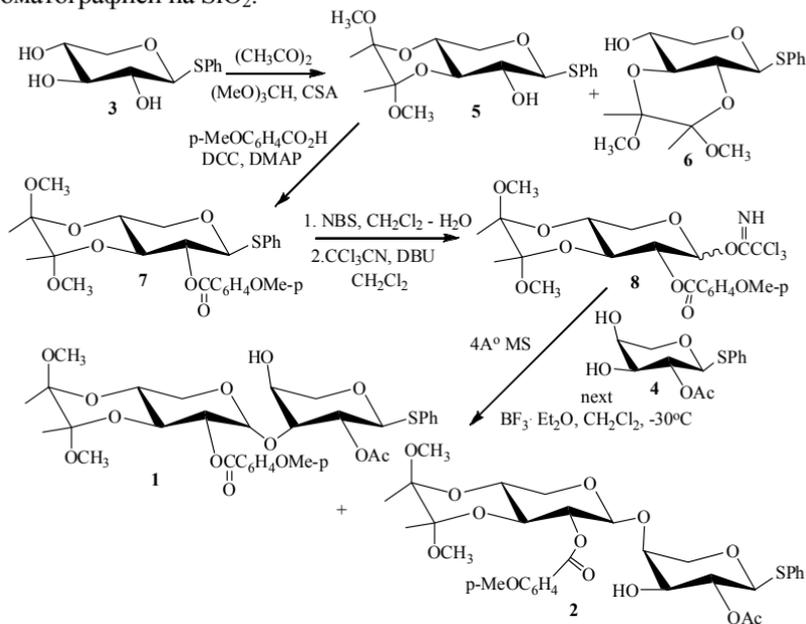
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-02-01278).

## ДИСАХАРИДНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ АНАЛОГОВ OSW-1

Хасанова Л.С., Гималова Ф.А.<sup>@</sup>, Торосян С.А., Ганиева Р.М.,  
Мифтахов М.С.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,  
450054, Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: fangim@anrb.ru

Работа посвящена синтезу изомерных природному эквивалентов дисахаридных блоков **1** и **2** для антиракового стероида OSW-1 на базе известных составляющих **3** и **4**.<sup>1</sup> С целью селективной защиты 3,4-диольной группировки соединения **3** мы испытали 2,3-бутандион. Блокировка триола **3** [MeOH-CH(OMe)<sub>3</sub>-CSA (кат.)] протекала гладко с образованием двух легко разделяемых на SiO<sub>2</sub> ацеталей **5** и **6** в соотношении ~3:1. Основной бис-ацеталь **5** превратили в *p*-метоксibenзоат **7** и далее в 2 стадии в трихлорацетимидат **8** – активированный гликозид-донор. На стадии промотируемого BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O гликозилирования диола **4** использовали основной α-аномер имидата **8**. В результате с суммарным выходом 60% были получены 2 региоизомерных дисахаридов **1** и **2** (~1:1), разделенные колоночной хроматографией на SiO<sub>2</sub>.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Xue J., Liu P., Pan Y., Guo Zh. *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 157.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-03-00780-а.

## АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНА

**Хахинов В.В.**

*Байкальский институт природопользования Сибирского отделения  
Российской Академии Наук, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,  
e-mail: khakhinov@mail.ru*

*Бурятский государственный университет,  
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а*

Полигетероарилены обладают термической стабильностью в сочетании с теплостойкостью и устойчивостью к агрессивным средам, высокими физико-механическими показателями.

Целенаправленный синтез с заранее рассчитанной макромолекулярной структурой азотсодержащих полигетероариленов позволяет обеспечивать сочетание высоких эксплуатационных свойств (термо- и теплостойкости, прочностных характеристик) с хорошей способностью переработки в изделия. Исследованы пути стабилизации и ингибирования процессов термической полимеризации и деструкции, что открывают возможности целенаправленного конструирования полимерных материалов с необходимым комплексом свойств.

Рассмотрены закономерности термического разложения, кинетика процессов и механизмы термической и термоокислительной деструкции полигетероариленов, определены рациональные пути стабилизации и ингибирования радикальных реакций полимеризации. Исследована взаимосвязь особенностей деструкции полимеров с их строением, установлены кинетические характеристики процессов разложения при воздействии различных факторов, таких как структура полимерной цепочки, атмосфера, давление газов, изучен состав и количество продуктов разложения.

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

**Хизриева И.Х.<sup>а</sup>, Алиев З.М.<sup>а</sup>, Харламова Т.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> ГОУ ВПО «Дагестанский государственный университет», 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а, e-mail: khizr.indira@yandex.ru.

<sup>б</sup> ГОУ ВПО «Московский государственный горный университет», 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 6, e-mail: harlatov\_andy@mail.ru.

Одним из способов получения коллоидного раствора диоксида кремния является метод нейтрализации силикатов щелочных металлов неорганическими кислотами<sup>1</sup>. Настоящее исследование направлено на продолжение изучения физико-химических, в том числе реологических свойств получаемых под давлением коллоидно-дисперсных систем<sup>2</sup>.

Исследованы физико-химические свойства коллоидного раствора диоксида кремния, полученного нейтрализацией раствора силиката натрия газообразным CO<sub>2</sub> под давлением, включающие определение размера коллоидных частиц и реологических параметров. Показано влияние давления и pH среды на размер частиц и вязкость коллоидного раствора.

Для повышения устойчивости синтезированных коллоидных растворов диоксида кремния в технологический раствор добавляли модификатор – раствор нитрата алюминия. Повышенное давление внутри автоклава создавали сжатым газом из баллона и выдерживали систему в течение 1,5 – 2,0-х часов при непрерывном перемешивании для формирования коллоидных частиц.

В области изучаемых давлений наблюдается линейный рост вязкости от давления: при повышении давления от 0,1 до 0,5 МПа вязкость возрастает от 1,403 до 1,446 Па·с., из чего можно предположить рост размеров образующихся коллоидных частиц с увеличением давления при их формировании.

По данным электронной микроскопии размеры частиц образца коллоидного раствора оксида кремния, полученного при давлении 0,1 МПа, составлял  $(0,50 - 0,75) \cdot 10^{-7}$  м, что находится в хорошем согласии с расчетными значениями по уравнениям Геллера.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ “Академкнига”. 2004. 208 с.
2. Хизриева И.Х., Алиев З.М., Алафердов А.Ф., Харламова Т.А. Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. № 9. с. 124-125.

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ГИДРОКСИДА ТАЛЛИЯ (III) И ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) НА ПОВЕРХНОСТИ ИНДИФФЕРЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

**Хлынова Н.М., Чемезова К.С.**

Тюменский государственный нефтегазовый университет, 625000, Тюмень, ул. Володарского, 38,  
e-mail: [khlinova@tsogu.ru](mailto:khlinova@tsogu.ru)

Приводятся результаты экспериментальных исследований образования и электрорастворения микроколичеств осадков гидроксида таллия (III) и гидроксида железа (III) на поверхности стеклоуглеродного и графитового электродов соответственно из растворов тетрабората натрия, содержащих  $10^{-6} \div 10^{-4}$  М ионов  $Tl^{+1}$  либо ионов  $Fe^{2+}$  при варьировании параметров: потенциала, времени электроосаждения, pH раствора.

Установлено, что гидроксид таллия образуется на поверхности стеклоуглеродного электрода при потенциалах более положительных, чем 0,70 В (потенциалы здесь и далее приведены относительно потенциала насыщенного хлорсеребряного электрода) и в диапазоне pH=7,0 ÷ 9,2. Процесс образования соединения на электроде можно представить следующей схемой:  $Tl^{+} \rightarrow Tl^{3+} + 2e^{-}$



Гидроксид железа образуется на поверхности графитового электрода при потенциалах более положительных, чем -0,05 В и в диапазоне pH=7,0 ÷ 8,0. Процесс образования соединения на электроде можно представить схемой:  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$



Вольтамперограммы электрорастворения осадков имеют вид четко выраженных пиков тока, высота которых возрастает с увеличением концентрации ионов  $Tl^{+}$  или  $Fe^{2+}$  в растворе и времени электроосаждения.

Начальные участки зависимостей осадка на электроде от концентрации или времени осаждения – линейные, далее, при увеличении количества соединения на электроде, имеет место уменьшение скорости роста пленки и наблюдается явление, аналогичное пассивации электрода.

Полученные закономерности соответствуют теоретическим выводам, полученным нами при моделировании процессов электроосаждения малорастворимых соединений на индифферентном электроде.<sup>1-2</sup>

### ЛИТЕРАТУРА

1. Чемезова К.С., Хлынова Н.М., Санникова О.В. Известия ВУЗов. Нефть и газ, 2000, **53**, 103.
2. Чемезова К.С., Хлынова Н.М., Захаров М.С. ЖАХ, 2000, **55**, 1149.

## СИНТЕЗ И ТРАНСФОРМАЦИЯ ПОЛИАМИДИНОВ В АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ

**Холхоев Б.Ч.<sup>а</sup>, Бурдуковский В.Ф.,<sup>а,б</sup> Могнонов Д.М.,<sup>а,б</sup> Луцкая М.Р.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> Байкальский институт природопользования СО РАН,  
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8  
holh\_bat@mail.ru

<sup>б</sup> Бурятский государственный университет,  
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24<sup>а</sup>

Полибензимидазолы (ПБИ) относятся к группе полимеров, обладающих выдающимся комплексом свойств: высокой радиационной, тепло- и термостойкостью, огнестойкостью, а также хорошими электрофизическими свойствами<sup>1</sup>. Данные свойства делают эти полимеры исключительно привлекательными для высокотехнологичных отраслей, таких как полупроводниковая, ядерная и аэрокосмическая.

В настоящей работе описан эффективный метод синтеза ПБИ путем окислительной дегидроциклизации предварительно полученных полиамидинов (ПАД) на основе ароматических динитрилов и диаминов в ионных жидкостях (ИЖ).

Известно<sup>2</sup>, что реакции ароматических динитрилов с диаминами являются реакциями кислотно-катализируемого присоединения, в которых широко применяются кислоты Льюиса. Наряду с этим, кислотные ИЖ на основе галогенидов металлов могут рассматриваться как альтернатива традиционным гетерогенным и гомогенным катализаторам, в частности,  $AlCl_3$ <sup>3</sup>. Совокупность этих данных в сочетании со способностью ИЖ растворять различные органические соединения (в частности, диамины и динитрилы) послужили основой для изучения возможности синтеза ПАД в ионных средах. В качестве растворителей использовали соли 1,3-диалкилзамещенного имидазолия: 1-Bu-3-MelmCl, 1-Bu-3-MelmAl<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, 1-Et-3-MelmAl<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, 1-Bu-2,3-Me<sub>2</sub>ImAl<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, 1-Bu-3-MelmAl<sub>2</sub>Br<sub>7</sub>, 1-Bu-3-MelmBF<sub>4</sub>.

В процессе синтеза ПБИ, водно-метанольный раствор гидрохлорида ПАД был обработан раствором гипохлорита натрия и основанием, что приводило к образованию целевого продукта со степенью превращения более 90%.

Термостойкость синтезированных полибензимидазолов и полиамидинов составляет 460-490°C и 240-275°C, соответственно.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. – М.: Наука, 1969, -411с.
2. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. – М.: Химия, 1972, -448с.
3. Кустов Л. М., Васина Т. В., Ксенофонов В. А. *Рос. хим. ж.*, 2004, **48**, 13.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОКСИФУЛЛЕРЕНОВ С ВОДОЙ****Хохряков Н.В.,<sup>а</sup> Кодолов В.И.<sup>б</sup>**<sup>а</sup>ФГОУ ВПО Ижевская ГСХА, 426069, Ижевск, Студенческая, 11,  
khrv70@mail.ru<sup>б</sup>ФГОУ ВПО Ижевский ГТУ, 426069, Ижевск, Студенческая, 7,  
kodol@jstu.ru

В последнее время в литературе появились экспериментальные данные о радикальных изменениях структуры водной среды при введении малых количеств (~0.01% по массе) поверхностно активных наночастиц. Молекула гидроксифуллерен представляет собой удобный объект для моделирования взаимодействия между активированной углеродной наночастицей и водой. В то же время, Гидроксифуллерен имеет самостоятельный интерес из-за его возможных применений в медицине, для дезинфекции воды и полировки различных поверхностей.

В докладе представлены результаты квантовохимического моделирования, позволяющие оценить степень влияния наночастиц на структуру водных растворов. Расчеты были выполнены в рамках первопринципных и полуэмпирических методов квантовой химии с использованием программного комплекса GAMESS[1,2].

Исследования комплексов гидроксифуллерена с водой показали, что энергия взаимодействия между молекулами зависит от количества и взаимного расположения ОН-групп в углеродном кластере. В частности, для комплекса  $C_{60}[OH]_{10} \cdot 10H_2O$  с симметрией  $C_5$  первопринципные расчеты показывают, что энергия взаимодействия наночастицы с молекулой воды в два раза больше, чем энергия взаимодействия в водном димере. Введение металла внутрь углеродной оболочки ведет к возрастанию энергии взаимодействия кластера с водой еще на 15%. Полуэмпирическое исследование выявило, что молекула гидроксифуллерена образует в воде стабильный комплекс с 6 слоями молекул воды.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Granovsky A. A. PC GAMESS version 7.1.5, www <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
2. Schmidt M. W.; Baldrige K. K.; Boatz J. A.; Elbert S. T.; Gordon M. S.; Jensen J. H.; Koseki S.; Matsunaga N.; Nguyen K. A.; Su S.; Windus T. L.; Dupuis M.; Montgomery J. A. J Comput Chem, 14, 1347 (1993).

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Хрол Ю.Н.

*Учреждение образования Белорусский Государственный Технологический  
Университет, 220050, Республика Беларусь, Минск, ул. Свердлова, 13а,  
e-mail: July\_G@mail.ru*

В настоящее время достигнуты большие успехи в направлении разработки полимеров и композиционных материалов, обладающих специальными свойствами, благодаря чему они находят широкое применение в различных областях жизнедеятельности человека, в том числе и медицине (травматология, хирургия, ортопедия и др.). При этом для целей костной имплантации часто используют композиционные материалы на основе полиэтилена ввиду его высокой химической стойкости (в особенности некоторых марок ПЭНД). Однако применение полимерных материалов в чистом виде является проблематичным, т.к. они воспринимаются организмом как чужеродный материал и способны вызывать аллергические реакции, нежелательные канцерогенные, иммунологические и бактериологические эффекты.

Поэтому целесообразным является введение в состав полимерных материалов биоактивных наполнителей (на основе биостекла или керамики), способных стимулировать остеогенез в месте контакта.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании механических свойств композиционных материалов с различным содержанием биоактивной добавки, в качестве которой использовали порошок биостекла, содержащего,  $\text{Na}_2\text{O}$  (15),  $\text{CaO}$  (34,0),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (6),  $\text{SiO}_2$  (45), мол. %, обладающего высокой степенью резорбируемости и достаточными биоактивными свойствами.<sup>1</sup> Количество вводимого наполнителя в состав композита составляло 1–40 масс. %. Для оценки механических свойств полученных композиционных материалов были проведены испытания на определение предела прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве.

Результаты проведенных исследований показали, что при деформировании композитов частицы наполнителя являются источниками дефектов и трещин в полимере, вследствие чего введение в состав полимера порошка биоактивного стекла в больших количествах (свыше 10–15 масс.%) не является целесообразным.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Хрол Ю.Н., Заяц Н.И. Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич., в. 2009, 17, 26.

## НАНОПОРОШКИ $\text{CeO}_2$ , ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРИОЭФФЕКТА

**Хрущева А.А., Трусова Е.А., Загайнов И.В., Куцев С.В., Трутнев Н.С.\***

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991,  
Москва, Ленинский проспект, 49, trusova@imet.ac.ru*

*\*Московский государственный университет инженерной экологии, 105066,  
Москва, улица Старая Басманная, 21/4*

Криохимическая технология твердых материалов в последнее время приобрела особое значение в связи с необходимостью контролировать процесс формирования материалов с заданными свойствами на атомно-молекулярном уровне<sup>1</sup>. Ранее мы сообщали об использовании криообработки ( $\text{N}_2$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ) микроэмульсий для достижения высокой дисперсности  $\text{NiO}$  (4 нм) в составе мезопористого композитного катализатора гидроде-сульфирования<sup>2</sup>. В настоящем сообщении приводятся результаты, полученные с помощью ПЭМ и рентгеновской дифракции, которые показывают, что предобработка зольей жидким азотом ( $-196^\circ\text{C}$ ) также положительно сказывается на дисперсности  $\text{CeO}_2$ .

Порошки  $\text{CeO}_2$  получали методом модифицированного золь-гель синтеза с использованием нитрата церия в качестве источника металла и  $\text{N,N}$ -диметил-октиламина (ДМОА) в качестве ПАВ при мольном отношении ДМОА/Ce, равном 0,67 и 2,0. Полученные золи распыляли в жидкий азот ( $-196^\circ\text{C}$ ), после чего подвергали сублимационной сушке. Полученные криогели прокачивали при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Текстуру и морфологию полученных порошков исследовали с помощью ПЭМ, РФА и адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$ . Размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Селякова-Шерера.

Расчет показал, что криообработка геля приводила к резкому уменьшению размеров кристаллитов с 25-27 нм до 7-8 нм. По данным БЭТ, удельная поверхность возрастала с 10-15 до 134-140  $\text{m}^2/\text{г}$ . А вот размер мезопор практически сохранялся и составлял 3,5-4,1 нм.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д. Соросовский образовательный журнал, 1996, 4, 45-51.
2. Trusova E.A., Trutnev N.S., Kogan V.M. MACS5, 2010, Copenhagen, Poster 6.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-08-00917-а, Программы фундаментальных исследований № 21 Президиума РАН и Программы № 7 ОХНМ РАН.

**МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА**

**Худайбергенова Е.М.<sup>1</sup>, Захарова Н.Г.<sup>2</sup>, Кыдралиева К.А.<sup>1</sup>,  
Горбунова Н.В.<sup>2</sup>, Худайбергенова Б.М.<sup>3</sup>, Жоробекова Ш.Ж.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии и химической технологии, НАН КР, 720071,  
Пр. Чуй, 267, Бишкек, Кыргызская Республика*

<sup>2</sup>*Институт прикладной биохимии и машиностроения, 127299,  
г. Москва, ул. К.Цеткин 4*

<sup>3</sup>*Институт биотехнологии, НАН КР, 720071, Пр. Чуй, 265,  
Бишкек, Кыргызская Республика*

Разнообразие фармакологических свойств пектинов предполагает использование их в качестве потенциального источника новых биомедицинских препаратов.

Ранее было показано, что пектиновые вещества, а также их металлокомплексы обладают широким спектром физиологической активности, включая антимикробную, противоопухолевую и хемосенсибилизирующую. Металлокомплексы пектиновых веществ обладали высокой противоопухолевой активностью по отношению к саркоме 45, Pliss лимфосаркоме и Ehrlich опухоли. Процент торможения роста опухоли составляет 63-75%. Установлено также, что некоторые металлокомплексы пектиновых веществ способны усиливать противоопухолевый эффект используемых цитостатиков, снижая их интоксикацию и побочные действия. Сочетание металлопроизводных пектинов с известными противоопухолевыми агентами (5-фторурацил, цисплатин) превосходит активность последних при самостоятельном введении. Все приведенные эксперименты подтвердили не только высокий противоопухолевый потенциал препаратов на основе пектиновых веществ, но и адьювантный потенциал в терапии опухолей при предотвращении метастаз.

Настоящее исследование направлено на создание бионаноматериалов (введение биологических материалов в состав нанокомпозитов) и нанобиоматериалов (применение небиологических наноматериалов в медицине), которые будут использованы как субстанции биологических и фармацевтических препаратов. Применение природных биополимеров в качестве фармацевтических субстанций и в системах доставки лекарств имеет много преимуществ, включающих хорошую биосовместимость, нетоксичность и контролируемые свойства при высвобождении лекарств.

Работа выполняется при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (Проект МНТЦ КР-1880).

## ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ( $x=0-0.4$ )

Цветков Д.С., Серeda В.В., Иванов И.Л., Зуев А.Ю.

*Уральский госуниверситет им. А.М. Горького, Екатеринбург, Россия,  
Dmitrii.Tsvetkov@usu.ru*

В работе изучен электронно-ионный транспорт в двойных перовскитах  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x=0-0.4$ ) во взаимосвязи с термодинамикой равновесных дефектов. Сложные оксиды данного класса имеют структуру из альтернативных перовскитных слоёв, содержащих либо только редкоземельный элемент, либо только – щелочноземельный металл. В зависимости от состава, температуры и парциального давления кислорода ( $p_{O_2}$ ) происходит упорядочение кислородных вакансий в этой структуре с образованием каналов для транспорта кислородных ионов. Кислородная нестехиометрия двойных перовскитов меняется в широких пределах  $0 \leq \delta \leq 1$  в зависимости от температуры и  $p_{O_2}$ , что обуславливает сильную зависимость целевых свойств этих материалов от содержания кислорода, и, следовательно, дефектной структуры.

Кислородная нестехиометрия оксидов  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x=0-0.4$ ) измерена методами кулонометрического титрования и термогравиметрического анализа.

Для измерения ионной проводимости оксидов  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x=0-0.4$ ) была изготовлена специальная установка с использованием микроэлектрода из стабилизированной двуокиси циркония, позволяющая измерять кислород-ионную проводимость как функцию температуры и  $p_{O_2}$  в широких интервалах этих параметров.

Четырёхзондовым методом на постоянном токе измерены общая электропроводность и коэффициент термо-ЭДС оксидов  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x=0-0.4$ ).

Все изученные свойства измерены в интервалах  $-5 \leq \lg(p_{O_2}, \text{атм}) \leq 0$  и  $1073 \leq T, K \leq 1323$  парциальных давлений кислорода и температур соответственно. В результате рассчитаны подвижность, коэффициенты самодиффузии и химической диффузии ионов кислорода в двойных перовскитах  $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x=0-0.4$ ). Предложена адекватная модель их дефектной структуры, на основе которой проанализировано поведение электрофизических свойств в зависимости от  $p_{O_2}$  и определены параметры электронного транспорта: подвижность и концентрации электронных дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

## РАДИАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛАХ ФОСФИДА ИНДИЯ

Цинцадзе Г. <sup>a</sup>, Цинцадзе М. <sup>a</sup>, Кекелидзе Н. <sup>a, b</sup>, Кекелидзе Д. <sup>b</sup>,  
Милованова Л. <sup>b</sup>, Хуцишвили Э. <sup>c</sup>, Давитая З. <sup>b</sup>, Квирквелия Б. <sup>b</sup>,  
Хомасуридзе Д. <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Грузинский Технический Университет, ул. Костава 77, 0175 Тбилиси, Грузия;

<sup>b</sup>Тбилисский Государственный Университет им. Джавахишвили, пр. Чавчавадзе 1,  
0128 Тбилиси, Грузия; <sup>c</sup>Институт металлургии и материаловедения  
им Ф. Тавадзе, ул. Казбеки 15, 0160 Тбилиси, Грузия;  
Тбилиси, Грузия, e-mail: nodar.kekelidze@tsu.ge

Среди обычных полупроводников Si, Ge и III-V соединений особый интерес представляет соединение InP с точки зрения применения в оптоэлектронике, электронике и др. Оно особенно перспективно для фотоэлементов и квантовых приборов. Важно, что именно при росте InP кристаллов мы получаем наибольшее число дефектов из-за чрезвычайно высокого давления паров фосфора, достигающего несколько десятков атмосфер, создающее большие технологические трудности. Одним из способов преодоления этого недостатка является формирование нанокристаллов.

С этой целью мы попытались наноструктурирование InP облучением дозой при которых нанокристаллические частицы сохраняются в объёме InP образцов. Экспериментальные образцы n-типа InP кристаллов были выращены методами вытягивания и горизонтальной зонной плавки. Для фабрикаций наноструктур был применён метод облучения. Кристаллы содержали неупорядоченные области технологического происхождения. Было найдено, что после облучения n-типа InP кристаллов быстрыми нейтронами и высокоэнергетическими электронами подвижность носителей тока в области 77-300 К увеличилась вместо ожидаемого уменьшения. Измерениями электрических свойств установлено, что облучение ведёт к разложению неупорядоченных областей, формируя в матрице стабильные нанокластеры размером < 60 нм.

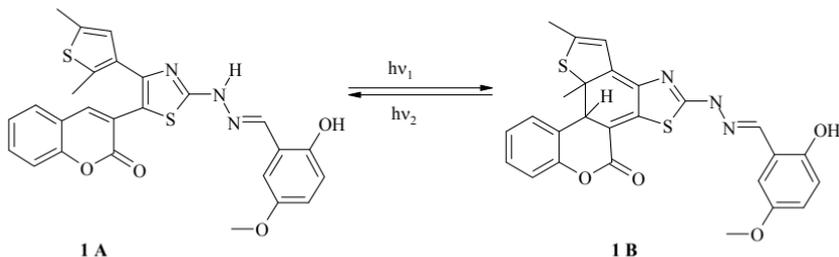
## ФОТОХРОМНОЕ ПРОИЗВОДНОЕ 3-[4-(3-ТИЕНИЛ)-1,3-ТИАЗОЛ-5-ИЛ]-2Н-ХРОМЕН-2-ОНА

**Цуканов А.В., Шепеленко Е.Н., Дубоносов А.Д.**

Южный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41,  
e-mail: aled@ipoc.rsu.ru

Фотопереключаемые гетероциклические хемосенсоры широко используются в органической, аналитической и экологической химии.<sup>1,2</sup>

Взаимодействием 3-(1-хлор-2-(2,5-диметилтиен-3-ил)-2-оксоэтил)-2Н-хромен-2-она<sup>3</sup> с тиосемикарбазом салицилового альдегида синтезирован фотохромный 3-{4-(2,5-диметил-3-тиенил)-2-[(2-гидрокси-5-метоксисбензилден)гидразин-1-ил]-1,3-тиазол-5-ил}-2Н-хромен-2-он **1**.



Соединение **1** обладает поглощением в области 410-420 нм. При облучении его растворов светом 436 нм наблюдается появление нового длинноволнового максимума в районе 490-500 нм, свидетельствующего об образовании циклического изомера **B**. При добавлении к ацетонитрильным растворам соединения **1A** фторида, цианида и ацетата тетрабутиламмония происходит образование комплексов, сопровождающееся изменением окраски растворов с желтой на фиолетовую.

Таким образом, синтезированное гетероциклическое соединение обладает бифункциональными - фотохромными и хемосенсорными свойствами для колориметрического детектирования токсичных анионов  $F^-$ ,  $CN^-$ ,  $AcO^-$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Irie M. *Chem.Rev.*, 2000, **100**, 1685.
2. Minkin V.I. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2008, **57**, 687.
3. Traven V.F., Bochkov A.Y., Krayushkin M.M., Yarovenko V.N., Nabatov B.V., Dolotov S.M. *Org. Lett.*, 2008, **10**, 1319.

Работа выполнена при финансовой РФФИ (проект № 09-03-00052), Министерства образования и науки РФ (проект РНП 2.2.1.1/2348) и гранта Президента РФ (НШ-3233.2010.3).

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ В ПРОДУКТАХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТОРФА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НЕКОТОРЫМИ d-МЕТАЛЛАМИ

**Цыганов А.Р.,<sup>а</sup> Томсон А.Э.<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>Национальная академия наук Беларуси, 220072, г. Минск,  
пр. Независимости, 66, e-mail: TSYHANAU@presidium.bas-net.by*

*<sup>б</sup>Государственное научное учреждение «Институт природопользования  
Национальной академии наук Беларуси», 220114, г. Минск, ул. Ф.Скорины, 10,  
e-mail: altom@ecology.basnet.by*

Исследован процесс формирования структуры металлуглеродных материалов, полученных в процессе термической деструкции (200 – 1000° С) катионсодержащих (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) форм исходного и окисленного азотной кислотой верхового торфа, полученных по ионообменному механизму. Разрушение связи катионов кобальта с органическим веществом (ОВ) торфа происходит в интервале температур термической обработки (ТТО) 400 – 450° С, никеля – 350 – 400° С, меди – 200 – 250° С. Установлено, что разрушение органоминеральных связей для всех исследуемых катионов происходит по механизму внутримолекулярного окисления карбоксилат-аниона с одновременным восстановлением металла до свободного состояния. Наиболее интенсивный рост кристаллитов кобальта (от 5,0 – 8,0 нм до 17,0 – 23,0 нм) и никеля (от 6,0 – 9,0 нм до 29,0 – 32,0 нм) в продуктах карбонизации торфа наблюдается в интервале ТТО 450 – 800° С. В продуктах термообработки Си-формы торфа выход металла из структуры ОВ торфа, наблюдаемый при ТТО 200° С, сопровождается образованием кристаллитов металла ~ 20,0 нм, размеры которых до ТТО 1000° С, не претерпевают существенных изменений (~ 30,0 нм). Эти аномальные особенности образования кристаллитов меди достаточно больших размеров уже при низких ТТО Си-формы торфа происходят за счет сверхэквивалентной сорбции катионов меди по механизму образования ионных кластеров металла, образование которых обусловлено высоким относительным поляризующим потенциалом металла.

Показано, что при ТТО выше 800° С восстановленные кобальт и никель оказывают каталитическое влияние на дегидрирование коксового остатка, что подтверждается интенсивным выделением водорода в этих температурных интервалах, а также существенным ростом атомных отношений С/Н. Каталитическое дегидрирование углеродного носителя сопровождается образованием более совершенных наноразмерных структур углерода с  $d_{002}$  0,338 – 0,342 нм (в торфяных коксах 0,36 – 0,37 нм). Процессы структурной организации коксового остатка в присутствии восстановленной меди протекают по тем же закономерностям, что и в отсутствие металла.

## РОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВЫЩЕЛАЧИВАЮЩЕГО РАСТВОРА ПРИ СИНТЕЗЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

**Цыганова Т.А.<sup>а</sup>, Рахимова О.В.<sup>б</sup>, Антропова Т.В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, e-mail: Tsyganova2@yandex.ru

<sup>б</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" 197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5

Представлен обзор работ авторского коллектива посвященных исследованию роли процесса гелеобразования кремнезема в системе стекло - выщелачивающий раствор в направленном синтезе пористых стекол (ПС) с регулируемой структурой пор нанометрового диапазона.<sup>1-4</sup> Показано, что процесс гелеобразования вторичного кремнезема внутри порового пространства зависит от состава выщелачивающего раствора (вида соли, добавленной в кислотный раствор), а также от состава исходного щелочно-боросиликатного (ЩБС) стекла. Приведены результаты исследования кинетики извлечения кремнезема из двухфазного ЩБС стекла, характера ассоциирования вторичного кремнезема в кислотно-солевых растворах, и параметров структуры ПС. Проведено сопоставление размеров частиц коллоидного кремнезема внутри порового пространства ПС с параметрами пористой структуры ПС, в зависимости от состава кислотно-солевого раствора. Установлено, что при выщелачивании ЩБС стекол в кислотном растворе, содержащем хлориды калия или аммония, получают ПС с большим значением удельной поверхности пор в отличие от выщелачивания в чистой кислоте. Полученные результаты демонстрируют возможность управления нанопористой структурой ПС путем варьирования химического состава выщелачивающего раствора.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Цыганова Т.А. Физико-химические процессы формирования структуры пористых стекол в кислотно-солевых растворах // Дис. канд. хим. наук. – СПб, ИХС РАН – 215с.
2. Цыганова Т.А., Антропова Т.А., Рахимова О.В. *Физ. и химия стекла*, 2008, **34(2)**, 289.
3. Цыганова Т.А., Антропова Т.А., Рахимова О.В., Костырева Т.Г. *Физ. и химия стекла*, 2007, **33(2)**, 171.
4. Tsyganova T.A., Antropova T.V., Rakhimova O.V., Drozdova I.A. *Glass Technology*, 2002, **43**, 343.

Работа при финансовой поддержке РФФИ, проект № 09-03-00576а, №11-03-00747а.

## УПРУГО-ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ШИН НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СКИ-3

<sup>а</sup>Цыганова М.Е., <sup>а</sup>Рахматуллина А.П., <sup>б</sup>Потапов Е.Э.

<sup>а</sup>Казанский государственный технологический университет, Казань,  
ул. Карла Маркса, 68, 420015; e-mail: tsiganovatarina@mail.ru

<sup>б</sup>Московская академия тонкой химической технологии  
им. М.В.Ломоносова, 119571 Москва, Россия, пр Вернадского, 86

Вклад деталей шины в общие потери на качение зависит от нагрузки, внутреннего давления, конструкции, применяемых материалов. Основные потери на качение возникают в протекторе: 30-60 %. Для их снижения основное внимание уделяют уменьшению гистерезисных потерь протекторных резин.<sup>1</sup> Объектами исследования являлись протекторные резины на основе химически модифицированного синтетического полиизопрена СКИ-3 фосфолипидным концентратом (ФЛК), эффективность которого как модификатора была установлена ранее.<sup>2</sup>

Для изучения потерь на качение оценивали тангенс угла гистерезисных потерь ( $\text{tg}\delta$ ) при температуре 50-70 °С в режиме синусоидальных гармоничных сдвиговых колебаний на приборе RPA2000 "Alpha Technologies".

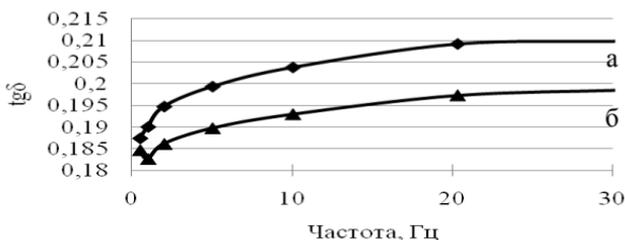


Рис. 1

Протекторные резины на основе модифицированного СКИ-3 (рис. 1, б) по сравнению с контрольными (рис.1, а) характеризуются значительным снижением  $\text{tg}\delta$ . Это свидетельствует о существенном уменьшении теплообразования при качении в шинах, что позволит увеличить срок их эксплуатации и повысить экономичность топлива.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. - М.: Машиностроение, 2008. – 383с.
2. Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П., Лиакумович А.Г. Модифицированные фосфолипидами синтетические изопреновые каучуки для шинных резин. II Всеросс. научно-техн. конф. «Каучук и резина-2010». – Москва, 2010. – С.176-177.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г., ГК № 14.740.11.0383.

## НОВЫЕ ЦИРКОНИЙ(ГАФНИЙ)СОДЕРЖАЩИЕ МОЛИБДАТЫ В СОЧЕТАНИИ С ЦЕЗИЕМ (РУБИДИЕМ) И ДВУХВАЛЕНТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

**Цыренова Г.Д.<sup>1,2</sup>, Павлова Н.Н.<sup>1</sup>, Солодовников С.Ф.<sup>3</sup>,  
Павлова Э. Т.<sup>2</sup>, Солодовникова З.А.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Байкальский институт природопользования, СО РАН, г. Улан-Удэ

<sup>2</sup> Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

<sup>3</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева, СО РАН, Новосибирск  
gtsyrr@mail.ru

Для поиска соединений с туннельной структурой исследованы системы  $M_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$  ( $M=Rb, Cs$ ;  $A=Ni, Mg, Zn, Cu, Co, Mn$ ;  $R=Zr, Hf$ ). Установлено образование новых тройных цирконий(гафний)содержащих молибдатов  $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ ,  $Rb_2AR(MoO_4)_4$  ( $A = Ni, Mg, Zn, Co, Mn$ ),  $Rb_4AR_6(MoO_4)_{15}$  и  $Cs_2AR(MoO_4)_4$  ( $A=Mg, Zn, Co, Mn$ ),  $Cs_2AR_2(MoO_4)_6$  ( $A=Ni, Mg, Zn, Co, Mn$ ) и  $Cs_4CuR_6(MoO_4)_{15}$ , кристаллизующихся в различных структурных типах. Определены структуры  $Cs_2MnZr_2(MoO_4)_6$  с новым типом строения, а также  $Cs_2ZnZr(MoO_4)_4$ , изоструктурного  $KAl(MoO_4)_2$ <sup>1</sup>.

— Структура  $Cs_2MnZr_2(MoO_4)_6$  ( $a=13.4322(2)$ ,  $c=12.2016(3)$  Å, пр. гр.  $R\bar{3}$ ,  $Z=3$ ) представляет собой новый структурный тип, где изолированные (Mn, Zr)-октаэдры и  $MoO_4$ -тетраэдры соединяются через общие кислородные вершины в оригинальный смешанный 3D-каркас. Катионы Cs размещаются в каналах, параллельных оси  $c$ , рис. 1а.

Используя в качестве исходных позиционных параметров координаты атомов прототипа  $K_5(Mg_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ <sup>2</sup>, проведено уточнение структуры новой фазы  $Rb_5(Cu_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$  методом Ритвельда ( $a=10.6619(6)$ Å,  $c=38.2896(5)$ Å, пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z=6$ ). В соединении два сорта (Cu,Zr) $O_6$ -октаэдров и  $MoO_4$ -тетраэдров соединяются вершинами в трехмерный каркас с большими каналами вдоль оси  $a$ , рис. 1б. Катионы Rb занимают три кристаллографических независимых позиции в этих обширных туннелях.

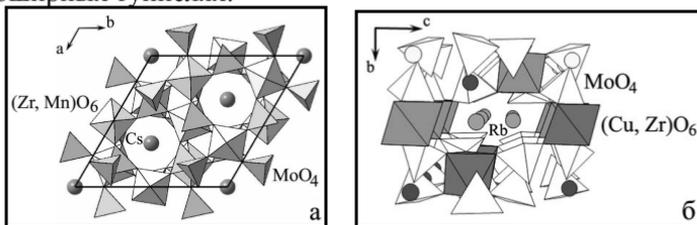


Рис. 1. Проекция структур  $Cs_2MnZr_2(MoO_4)_6$  (а) и  $Rb_5(Cu_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$  (б)

### ЛИТЕРАТУРА

1. Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В. Кристаллография, 1970, **15**, 953.
2. Клевцова Р. Ф. и др. Журн. структ. химии, 1994, **35**, 11.

## ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНО - И ПОЛИЯДЕРНЫХ ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЛАНТАНОИДОВ

**Черкасова Т.Г., Черкасова Е.В., Исакова И.В., Кочнев С.В.,  
Бобровникова А.А., Гиниятуллина Ю.Р., Татарина Э.С.**

*Кузбасский государственный технический университет,  
650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28,  
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru*

Тиоцианатные комплексы металлов предоставляют большие возможности для создания материалов с разнообразными физико-химическими свойствами вследствие амбидентатности роданид-иона и, следовательно, многообразия структурных типов соединений.

Разработаны условия синтезов и получены в твердом состоянии моноядерные комплексы тиоцианатов некоторых переходных металлов с  $\epsilon$ -капролактамом, а также двойные комплексные соли (ДКС) – гекса(изотиоцианато)хроматы(III) и тетра(изотиоцианато)диаминхроматы(III) комплексов металлов с органическими сульфоксидами и амидами. Вещества изучены методами химического, ИК-спектроскопического, рентгенофазового, рентгеноструктурного, дифференциального термического и масс-спектроскопического анализов, установлены их физические характеристики. Для всех соединений получены кристаллографические характеристики. Моноядерные комплексы представляют собой хелаты, ДКС являются соединениями ионного типа, состоящими из комплексных катионов и инертных октаэдрических комплексных анионов.<sup>1</sup> При изучении термического поведения соединений на воздухе и в инертной атмосфере установлены обратимые термохромные свойства ДКС с анионом  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ .<sup>2</sup> При полном термоллизе ДКС образуются смешанные оксидные биметаллические материалы с наноразмерными частицами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Вировец А. В., Пересыпкина Е. В., Черкасова Е. В., Подберезская Н. В., Черкасова Т. Г. *Журн. структурной химии*, 2009, **50**, 144.
2. Черкасова Е. В., Патраков Ю. Ф., Трясунов Б. Г., Черкасова Т. Г., Татарина Э. С. *Журн. неорганической химии*, 2009, **54**, 1700.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОЙЛОКОВ МЕТАЛЛОВ С ИХ ОКСИДАМИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ

**Чернявский А.С., Солнцев К.А.**

*Учреждение Российской академии наук  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
119991, Москва, Ленинский пр-кт, 49,  
e-mail: andreych\_01@mail.ru*

Для практического применения волокнистых фильтров, полученных с применением подхода окислительного конструирования<sup>1</sup>, возникает необходимость получения фильтрующих слоев с высокими значениями плотности. В случае формирования исходных заготовок прессованием металлических войлоков при их окислении происходит возгорание плотно сжатых волокон. Представлялось интересным изучить взаимодействие металлических войлоков с инертным к окислительной атмосфере веществом, которое при высокотемпературном окислении образовывало бы керамическую матрицу без изменения волокнистого строения фильтрующего слоя.

Изучено взаимодействие войлоков металлов Fe, Ti с их оксидами при высокотемпературном окислении в среде атмосферного воздуха. Использованы порошки оксидов  $Fe_2O_3$ ,  $FeO \cdot Fe_2O_3$ ,  $Ti_2O_3$  и  $TiO_2$  различных фракций: < 50 мкм, 50-83 мкм.

Металлические волокна и частицы соответствующих оксидов с различной степенью окисления металла свариваются между собой в единый керамический монолит. В зависимости от свойств порошка оксида металла и его гранулометрии возможно насыщать войлочную матрицу до необходимых величин плотности фильтрующего слоя, что может быть использовано при изготовлении керамических фильтров с заданными значениями газопроницаемости по воздуху.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Доклады Академии наук, 2001, **378**, 492.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (госконтракт 02.740.11.0126).

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ И ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Чекрышкин Ю.С., Чудинов А.Н., Роздяловская Т.А., Федоров А.А.

*Институт технической химии УрО РАН,  
614013, Пермь, ул. Ак. Королева, 3,  
e-mail: can\_16@mail.ru*

Изучена реакция окисления ионов хлора в расплавах хлоридов металлов второй группы Периодической системы кислородом, в том числе с применением оксидов переходных металлов в качестве катализаторов. Активность хлоридов металлов в реакции окисления  $\text{Cl}^-$  зависит от значения поляризующей силы катиона  $ze/r_{\text{Me}^{z+}}$  (эл.ст.ед. $\cdot\text{см}^{-1}$ ) в ряду:  $\text{Mg}^{2+}$  (0,130) >  $\text{Zn}^{2+}$  (0,116) >  $\text{Ca}^{2+}$  (0,092) >  $\text{Sr}^{2+}$  (0,080) >  $\text{Ba}^{2+}$  (0,070), то есть, чем выше значение  $ze/r_{\text{Me}^{z+}}$ , тем сильнее катион деформирует хлорид-ион, и тем интенсивнее протекает реакция окисления  $\text{Cl}^-$ . Каталитическое влияние оксидов переходных металлов на окисление хлоридов возрастает с увеличением поляризующей силы катиона оксида. Высокие коэффициенты корреляции наблюдаются и в случае катализа реакции двумя и тремя оксидами. Рассчитаны константы скорости и определены значения кажущейся энергии активации реакции окисления хлорид-ионов. Показано, что скорость окисления  $\text{Cl}^-$  в расплавах хлоридов металлов зависит от парциального давления кислорода газовой фазы, температуры реакции и режима подачи кислорода в расплав.

Образовавшиеся в результате реакции оксиды магния, кальция и цинка выделены и охарактеризованы методами РФА, оптической и атомно-силовой микроскопии, энергодисперсионного анализа. Размеры частиц полученных оксидов находятся в пределах 0,1–0,2 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 10-03-00187а и программы Президиума РАН № 18 «Синтез и выделение наноразмерных порошков оксидов металлов в хлоридных расплавах».

**НОВОЕ О ТРЕТЬЕЙ ФАЗЕ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ Zr В ТБФ****Шавкунова М.Ю., Синегрибова О.А., Бортникова У.В.***РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047, Миусская площадь, 9,  
e-mail: markiza\_87@list.ru*

Известно, что одним из неблагоприятных явлений при экстракции ядерных материалов в трибутилфосфат (ТБФ) является возможность расслаивания органической фазы на два слоя: легкий, обогащенный разбавителем, и тяжелый, содержащий основную часть экстрагента и экстрагируемого металла, называемый третьей фазой. Однако в последние годы интерес к изучению этого явления вновь возрос в связи с особыми свойствами третьей фазы<sup>1-3</sup>.

В настоящей работе установлено, что при достижении определенной концентрации Zr в органической фазе, когда она начинает расслаиваться, объем выделяющейся третьей фазы линейно зависит от начальной концентрации экстрагента в органической фазе, причем уравнения линейных зависимостей зависят от кислотности равновесной водной фазы, а также от природы разбавителя. Для каждой системы представляется возможным из линейных зависимостей определить интервал концентраций экстрагента, в котором наблюдается образование трехфазной системы.

Получены изотермы экстракции Zr, аналогичные изотермам экстракции Th<sup>1</sup>. При достижении предельной концентрации металла изотерма расходится на две кривые: верхнюю, соответствующую третьей фазе, и нижнюю, соответствующую легкой.

Установлено, что состав третьих фаз не зависит от исходной концентрации ТБФ и отвечает уравнению (в моль/дм<sup>3</sup>): [ТБФ]=[Zr]+[HNO<sub>3</sub>]. Данные ИК спектроскопии подтверждают наличие в третьей фазе соединений HNO<sub>3</sub>·ТБФ и Н(ТБФ)[Zr(ТБФ)(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]. В третьей фазе содержание примесного гафния ниже, чем в сплошной органической.

Методом фотон-корреляционной спектроскопии установлен размер частиц в третьей фазе. Показана возможность получения из третьей фазы мезопористого порошка ZrO<sub>2</sub>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Marian Borkowski. New Approach for Third Phase Investigation in Solvent Extraction System // *Ars Separatoria Acta*, 2008, V.6, P.31.
2. Mark R. Antonio, Renato Chiarizia, Fanny Jaffrennou. Third-Phase Formation in the Extraction of Phosphotungstic Acid by TBP in n-Octane // *Separation Science and Technology*, 2010, V. 45, P. 1689.
3. Xun Fu, Lingling Yu, Yusheng Lin, Haitao Zhu, Haiting Wang and Xiaodong Zhou. Structure adjustment of mesoporous ZrO<sub>2</sub> prepared with the middle phase formed in extraction systems // *Sol. Ext. Ion Exch.*, 2004, V.22, P.885.

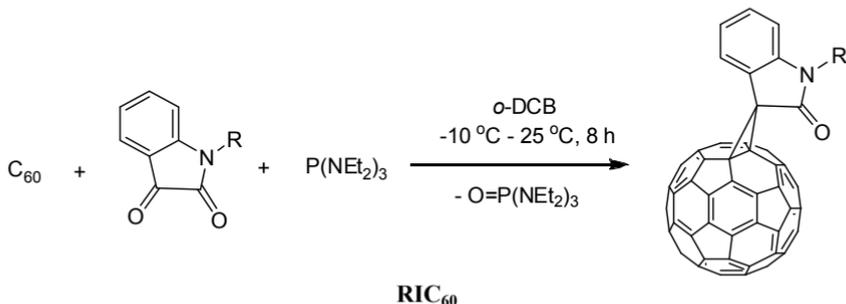
## НОВЫЕ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК

**Шайхутдинова Г.Р., Юсупова Г.Г., Романова И.П., Богданов А.В.,  
Валитов М.И., Низамиев И.Р., Яхваров Д.Г., Миронов В.Ф.,  
Синяшин О.Г.**

*Учреждение Российской академии наук  
Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова  
Казанского научного центра РАН  
420088, Казань, ул.акад. Арбузова, 8, e-mail: arbuzov@iopc.ru*

Первая органическая фотовольтаическая ячейка на основе композитов оргонофуллерепа РСВМ с фотопроводящим полимером создана 15 лет назад. За этот период эффективность ячеек повышена с 2 до 7%. Не смотря на явный прогресс, коммерчески органические ячейки пока не привлекательны. Медленное развитие данной области связывают с крайне низким числом новых производных фуллеренов, предложенных для создания ячеек.

Нами разработана новая реакция циклоприсоединения к фуллереновому каркасу полициклических фрагментов в трехкомпонентной системе: фуллерен - дикарбонильное соединение – гексаэтилтриаминофосфин. Использование в ней изатинoв привело к синтезу нового типа метанофуллеренов - индолинонозамещенных метанофуллеренов (RIC<sub>60</sub>).



Реакция позволяет широко варьировать заместители R при атоме азота, изменяя тем самым, такие важные свойства молекул, как энергии граничных орбиталей, растворимость, способность поглощать свет и смешиваться с фотопроводящим полимерами. На основе RIC<sub>60</sub> изготовлены фоточувствительные композитные пленки с полимером PЗНТ (система RIC<sub>60</sub>/PЗНТ), морфология которых изучена методом атомно-силовой микроскопии. Образцы ячеек на основе композитов RIC<sub>60</sub>/PЗНТ проявили эффективность, достаточно хорошую для первых образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00259) и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 6.

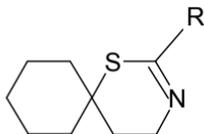
## ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ, СОЛЬВАТАЦИИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НОВЫХ СПИРОПРОИЗВОДНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Шарапова А.В., Ольхович М.В., Блохина С.В., Перлович Г.Л.**

*Институт химии растворов Российской Академии Наук  
153045 Иваново, ул. Академическая 1,  
e-mail: svb@isc-ras.ru*

Важнейшим аспектом разработки биодоступных препаратов является исследование физико-химических свойств потенциальных кандидатов лекарственных соединений, в частности характеристик растворимости и переноса.

В фармакологической практике спиропроизводные соединения нашли широкое применение в связи с их высокой биологической активностью [1]. Представители данного класса являются перспективными кандидатами для использования в качестве ингибиторов при лечении болезни Альцгеймера, диабета и атеросклероза [2]. Объектами нашего исследования являлись три новых бициклических спиропроизводных:



R = NH<sub>2</sub> (I); NH-CH<sub>3</sub> (II); NH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (III)

В работе получены температурные зависимости растворимости и константы распределения тестируемых соединений в фармацевтически значимых растворителях *n*-гексане, *n*-октаноле и буфере. Лучшая растворимость обнаружена у соединения III в *n*-гексане, что вероятно связано с увеличением сил дисперсионного взаимодействия при возрастании длины алкильного заместителя в структуре данного вещества.

Рассчитаны термодинамические функции растворения, сольватации и распределения. Проведен анализ специфического и неспецифического взаимодействия растворитель – растворенное вещество.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Pujiol et al. *Eur. J. Med. Chem.*, 1996, **31**, 889.
2. Ali M.A., Ismail R., Choon T.S., Yoon Y.K., Wei A.C., Pandian S., Kumar R.S., Osman H., Manogaran E. *Bioorg Med Chem Lett.*, 2010, **20**, 7064.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН «Фундаментальная наука медицине», программы «Медицинская и биомолекулярная химия» и гранта РФФИ (проект 09-03-00057)

## АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА

**Шевкина А.Ю., Соснов Е.А., Малыгин А.А.**

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(Технический университет)*

*Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013, Россия*

*e-mail: shevkina.ann@gmail.com*

Активно развивающийся в последние 20 лет метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволяет получать с нанометровым разрешением наглядное представление о топографии поверхности и морфологических особенностях строения материалов различного генезиса. При этом АСМ обладает высокой чувствительностью. Однако сложности методического характера препятствуют использованию данного метода для исследования морфологических изменений на поверхности высокопористых структурированных материалов. В данной работе изучены аналитические возможности АСМ, в сочетании с адсорбционными методами, для исследования морфологических изменений поверхности широкопористого силикагеля ШСКГ после термообработки в интервале 200-1100°C.

Сопоставляя морфологические изменения, наблюдаемые на поверхности силикагеля в процессе его термообработки, можно выделить два уровня организации структуры дисперсного кремнезема: глобулярный (отдельные глобулы имеют сферическую форму  $\varnothing$  10-30 нм) и глобулярные агрегаты (латеральные размеры в пределах 0,3-0,6 мкм). Появление и устойчивость последних вызывается, по-видимому, технологической предысторией силикагеля.

Спекание материала, протекающее на глобулярном уровне, начинается при температуре выше 800°C и сопровождается уменьшением удельной поверхности образцов от 300 м<sup>2</sup>/г до 0,3 м<sup>2</sup>/г при 800 и 1100°C, соответственно, и формированием протяженных монолитных (т.е. не обладающих внутренней глобулярной структурой) образований, сохраняющих даже при 900°C рентгеноаморфность.

На основании экспериментальных данных высказаны предположения о механизме кристаллизации наноструктурированного широкопористого кремнезема.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, гранты №№ 10-03-00658 и 11-03-00397.

## ЭЛЕКТРОСАЖДЕНИЕ КЭП ЦИНК – КОЛЛОИДНЫЙ ГРАФИТ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Шевченко Т.Ю., Соловьева Н.Д., Краснов В.В.

Энгельсский технологический институт (филиал) ГОУ ВПО СГТУ  
413100 г. Энгельс, Саратовской области, пл. Свободы, 17  
E-mail: tep@techn.sstu.ru

Применение нестационарного электролиза для электроосаждения металлов и композиционных электрохимических покрытий (КЭП) позволяет получить равномерное распределение покрытий по поверхности изделия, исключить в составе электролита ПАВ, интенсифицировать технологический процесс.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния реверсивного режима электролиза на физико-механические свойства композиционных электрохимических покрытий цинк – коллоидный графит.

Электроосаждение КЭП на основе цинка проводилось на стальную основу (сталь 45) из кислого электролита цинкования состава:  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  - 310 г/л,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  - 75 г/л,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  - 30 г/л при  $t = 25, ^\circ C$  [1]. Добавка коллоидного графита ( $C_{колл}$ ) вводилась в виде дисперсии в количестве 0,5 - 5 мл/л. Катодные плотности тока изменялись от 2,5 до 6 А/дм<sup>2</sup>. При использовании реверсивного режима анодная плотность тока варьировалась от 1 до 1,5 А/дм<sup>2</sup>. Соотношение времени катодной поляризации ( $t_k$ ) ко времени анодной поляризации ( $t_a$ ) составляло 20 сек / 1 сек, 12 сек / 1 сек. Поляризация осуществлялась с помощью потенциостатов IPC-2000, P-8S. Толщина наносимого покрытия - 15 мкм.

Определен электрокинетический потенциал частиц коллоидного графита в электролитах исследуемого состава. Использование реверсивного режима позволяет увеличить катодную плотность тока до 6 А/дм<sup>2</sup> и получить мелкокристаллические осадки. В результате полученных экспериментальных данных было установлено, что наибольший практический интерес представляют покрытия Zn- $C_{колл}$ , полученные в реверсивном режиме при  $t_k / t_a = 20$  сек / 1 сек и 12 сек / 1 сек,  $i_k = 5, 6$  А/дм<sup>2</sup>,  $i_a = 1, 1,5$  А/дм<sup>2</sup>.

Таким образом установлена возможность получения КЭП на основе цинка с коллоидным графитом, обладающей микротвердостью, соизмеримой с микротвердостью электролитического цинка (50-120 кгс/мм<sup>2</sup>), имеющего меньший коэффициент трения и защитную способность в 1,5 раза выше, чем у электролитического цинка.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы / Р.С. Сайфуллин – М.: Химия, 1977. – 270 с.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ АДСОРБЕНТОВ

**Шилина А.С., Милинчук В.К.**

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
Обнинский институт атомной энергетики, 249020, г. Обнинск,  
Калужская область, Студгородок, 1  
e-mail: alla@metal-profi.ru*

Одной из важных проблем в области сорбционной очистки природных и промышленных вод является разработка недорогих сорбционных материалов с высокими эксплуатационными параметрами. В докладе излагаются результаты исследований физико-химических процессов получения алюмосиликатных адсорбентов с использованием гидрореакционных гетерогенных композиций на основе микродисперсных порошков алюминия и кремнийсодержащих соединений<sup>1</sup>. В основе процесса лежат реакции гидролиза силикатов, активации алюминия в результате взаимодействия продуктов гидролиза с защитной оксидной пленкой, окисления алюминия водой с образованием водорода и одновременно протекающим синтезом алюмосиликатного продукта. Формирование твердого алюмосиликатного адсорбента происходит через образование гелеобразного субстрата, в котором молекулярный водород создает свободное пористое пространство в виде нано- и микропор, придающим адсорбентам высокую удельную поверхность порядка 1000 м<sup>2</sup>/г.

Алюмосиликатные адсорбенты проявляют уникально высокую сорбционную способность по отношению к катионам тяжелых металлов и радиоактивным элементам: статическая сорбционная емкость (мг/г) составляет по Fe<sup>3+</sup> - 580, Ni<sup>2+</sup> - 120, Pb<sup>2+</sup> - 240, Cu<sup>2+</sup> - 160, Sr<sup>2+</sup> - 220, Cs<sup>+</sup> - 2350. Сорбционная емкость адсорбента увеличивается в 2,5 раза после термической обработки, что обусловлено изменением химического состава и активацией адсорбента. Адсорбенты обладают высокой термической стойкостью (до ~700 °С), что позволяет их рассматривать в качестве перспективных сорбционных материалов для очистки промышленных вод без предварительного охлаждения. Благодаря таким эксплуатационным параметрам как нерастворимость в воде, кислотах и щелочах, высокая термическая и радиационная стойкость, высокая механическая прочность, высокая химическая чистота, новые высоко пористые алюмосиликатные материалы для некоторых применений можно рассматривать в качестве возможных конкурентов пористым углеродным материалам.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Милинчук В.К., Шилина А.С. *Патент № 2 402 486 РФ*, 2010.

Работа при финансовой поддержке государственного контракта, проект 14.740.11.0095.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ (Pd-Ga)/СИБУНИТ  
МЕТОДАМИ EXAFS И РФЭС**

**Шляпин Д.А.,<sup>а</sup> Мироненко О.О.,<sup>а</sup> Смирнова Н.С.,<sup>а</sup> Кибис Л.С.<sup>б</sup>,  
Цырульников П.Г.,<sup>а</sup> Кочубей Д.И.,<sup>б</sup> Боронин А.И.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Институт проблем переработки углеводородов  
Сибирского отделения РАН, Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54,  
e-mail: dash@ihcp.oscsbras.ru

<sup>б</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 630090,  
просп. акад. Лаврентьева, д.5

Известно<sup>1</sup>, что интерметаллические соединения палладия и галлия обладают высокой активностью и селективностью в реакции гидрирования ацетилена до этилена. Кроме того, нанесенные на  $Al_2O_3$  системы Pd-Ga и Pd-In весьма активны и селективны в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена до этилена, превосходя в этом (Pd-Ag)/ $Al_2O_3$ <sup>2</sup>. Однако природа модифицирующего взаимодействия палладия и металлов IIIA группы изучена слабо.

Системы (Pd-Ga)/Сибунит, полученные пропиткой носителя с последующим восстановлением при 350°C в токе водорода, были исследованы методами EXAFS и РФЭС. Согласно данным спектроскопии EXAFS, основная часть палладия находится в виде металла, кроме того, часть активного компонента предположительно образует сплав с галлием (пик, моделируемый расстоянием Pd-Ga 2.55 Å).

Согласно результатам РФЭС, состояние палладия в катализаторе (Pd-Ga)/Сибунит описывается двумя компонентами с энергиями связи 335.8 эВ и 338.0 эВ. Состояние с меньшей энергией связи может быть приписано мелким металлическим кластерам палладия и/или частицам сплава палладия с галлием. Второй пик, по-видимому, связан с образованием поверхностных групп Pd-O-C за счет взаимодействия с OH-группами Сибунита. Полученные данные РФЭС и EXAFS могут быть непротиворечиво объяснены декорированием крупных частиц палладия сплавом Pd-Ga, образование которого возможно при восстановлении  $Ga_2O_3$  атомарным водородом при его спилловере с поверхности частиц палладия на находящийся в контакте оксид галлия.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Osswald J., Kovnir K., Armbruster M. Journal of Catalysis, 2008, **258**, P. 219.
2. Johnson M., Peterson E., Gattis S. Patent 20070021638 A1 US, 2007.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 10-03-90727-моб\_ст и № 10-03-90729-моб\_ст.

## КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ

Шморгун В.Г., Трыков Ю.П., Богданов А.И., Семакова Е.А.

*Волгоградский государственный технический университет,  
400131, Волгоград, пр. Ленина 28, e-mail: mv@vstu.ru*

Прекрасное сопротивление алюминидов никеля против окисления явилось причиной их широкого применения в качестве защитных покрытий на деталях аэрокосмической техники и энергетического машиностроения, в том числе на элементах газотурбинных установок и ракетных двигателей различного назначения.

В данной работе покрытия из алюминидов никеля получали по комплексной технологии, включающей следующую последовательность операций: изготовление многослойных заготовок из исходных пластичных металлов (алюминий-никель-подложка); дальнейшая их обработка давлением, позволяющая получать изделия требуемой геометрической формы; термообработка, обеспечивающая формирование в результате твердофазной диффузии покрытия заданной толщины и фазового состава.

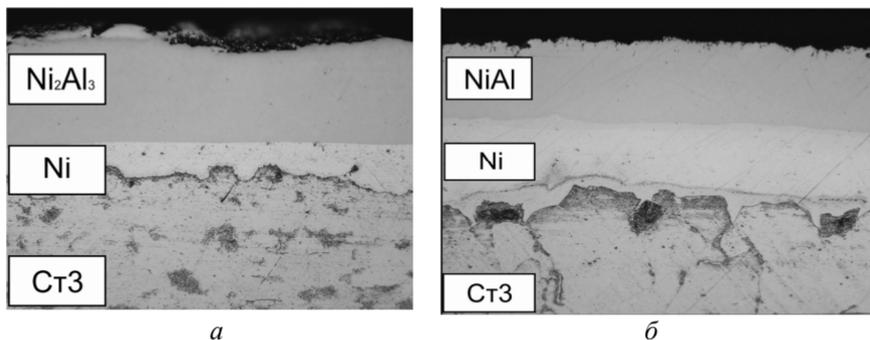


Рис. 1. Структура покрытий на основе интерметаллидов  $Ni_2Al_3$  (а) и NiAl (б), сформированных на стальной подложке ( $\times 500$ )

Разработанная технология позволила: реализовать высокую прочность сцепления покрытия толщиной 50-60 мкм с основой; получать покрытия либо на основе интерметаллида  $Ni_2Al_3$  (рис.1,а), обладающих высокой твердостью ( $\sim 10$  ГПа), либо на основе интерметаллида NiAl (рис.1,б), защищающих подложку от окисления при температуре эксплуатации до  $1000^\circ C$ ; максимально приблизить форму получаемого материала или полуфабриката к форме готового изделия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-08-00437-а.

## ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ БИТУМОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ГУДРОНА

**Шрубко А.О., Грушова Е.И., Юсевич А.И., Сапранькова Н.П.**

*Белорусский государственный технологический университет,  
Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, e-mail: rala@tut.by*

Взросший уровень требований к качеству битумных материалов наряду с вовлечением в процессы переработки сырья различного происхождения требует пересмотра существующих технологий производства нефтяного битума. К числу важнейших факторов, влияющих на структурную организацию битумов как нефтяных дисперсных систем, относится температура и продолжительность ведения процесса окисления гудрона.

В данной работе было изучено влияние продолжительности окисления на вязкостно-температурные свойства битумов, полученных из гудрона в лабораторном барботажном реакторе при температуре 245°C и расходе воздуха 1400 мл/мин. Измерение динамической вязкости битумов проводили на ротационном вискозиметре Brookfield DV-II+IV Pro в интервале температур от 50°C до 120°C при скорости вращения шпинделя от 0,5 до 100 об/мин. На основании экспериментальных данных получены зависимости динамической вязкости от скорости сдвига и вязкостно-температурные кривые.

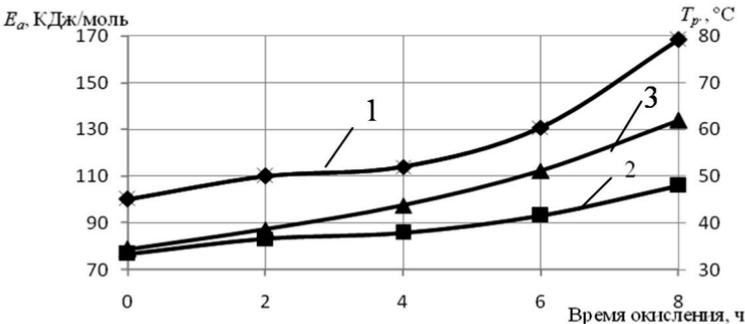


Рис. Зависимость энергии активации вязкого течения битума  $E_a$  в связанно-структурированном (1) и свободно-структурированном (2) состоянии, температуры размягчения по КИШ  $T_p$  (3) от времени окисления

Установлены температуры фазового перехода исследуемых битумов из связанно-структурированного в свободно-структурированное состояние. Рассчитаны энергии активации вязкого течения для этих систем (рисунок), определены относительные степени ассоциации, характеризующие влияние продолжительности окисления на структурную организацию битума.

## ВЛИЯНИЕ ДЕМПИРУЮЩИХ СЛОЕВ НА УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЫ

**Штефан И.Н., Смирнов Ю.Н., Лесничая В.А., Аллаяров С.Р.**

*Институт проблем химической физики Российской Академии Наук, 142432,  
г. Черноголовка, Московская обл., проспект акад. Н.Н. Семенова, 1  
e-mail: usmirnov@icp.ac.ru*

Прочностные свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ), в том числе стеклопластиков, в значительной степени обусловлены величиной адгезии на границе раздела между поверхностью армирующих стекловолокон и полимерной матрицей.<sup>1</sup> С целью усиления адгезионного взаимодействия на границе раздела между ПЭ-матрицей и стекловолокном, поверхность наполнителя была модифицирована с помощью полимерных аппретов: полярного поливинилового спирта, наносимого из водного раствора (как самостоятельно, так и в сочетании с водорастворимым фуллеренолом) и неполярного бутадиенитрильного каучука, наносимого из толуольного раствора (совместно или отдельно с фуллереном  $_{60}C$ ) и последующим гамма-облучением.

Исследования показали, что данный приём способствует генерации активных радикалов, взаимодействующих с поверхностью армирующих волокон, снижает остаточные напряжения на границе раздела матрица – поверхность волокна и увеличивает количество химических и физических связей между матрицей, поверхностью армирующих волокон и аппретом.

Показано, что нанесение на поверхность стекловолокон промежуточных полимерных слоев, с использованием ряда химических соединений, включая фуллерены, позволяет оптимизировать эти функции.<sup>3</sup>

### ЛИТЕРАТУРА

1. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер - волокно. М.: Химия, 1987. 230 с.
2. Калафски Л., Жизневский В.М. Химическое структурирование ПЭВД // *Пластмассы*. 1986. №12. С.17-19.
3. Акутин М.С., Кербер М.Л., Стальнова И.О. и др. Исследование стеклоармированного полиэтилена// *Механика полимеров*. 1978. №6. С.1048-1052.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН, позиция №8

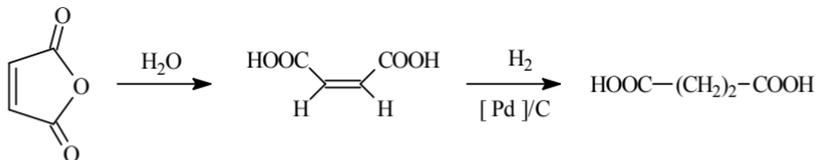
**ГИДРИРОВАНИЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА В ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ НА СУСПЕНДИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Шумилин А.С.,<sup>а</sup> Ходоровская А.М.,<sup>а</sup> Шахкельдян И.В.,<sup>а</sup>  
Атрощенко Ю.М.,<sup>а</sup> Любимова Т.Б.,<sup>б</sup> Хейфец В.И.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Тулский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,  
300026, Тула, проспект Ленина 125,  
e-mail: shumilin-as@mail.ru

<sup>б</sup>ООО «ЭКОМЕД-СЕРВИС», 300026, Тула, проспект Ленина 102 (оф. 202)

Янтарная кислота является ценным химическим продуктом для пищевой, фармацевтической промышленности и сельского хозяйства. Одним из промышленных способов получения высококачественной янтарной кислоты является гидрирование малеинового ангидрида (МА) в водной среде на суспендированных палладиевых катализаторах.



Актуальным является создание и испытание катализаторов с содержанием палладия менее 1%. Нами исследовано несколько каталитических систем, полученных адсорбцией на уголь ОУ-Б: а)  $H_2PdCl_4$  с дальнейшим восстановлением формалином с содержанием Pd в катализаторе 0,8, 0,6 и 0,4% масс.; б) полихлоргидроксикомплексов палладия с содержанием Pd 0,8 и 0,5%; в) полихлоргидроксикомплексов палладия с последующим модифицированием соединениями никеля и/или железа содержанием Pd 0,2 и 0,1%. Для всех катализаторов изучена их активность в процессе гидрирования, стабильность при хранении в течение длительного времени, а также количество циклов повторного использования без регенерации. В результате проведенных экспериментов и оценки технико-экономических показателей оптимальным является катализатор, полученный адсорбцией полихлоргидроксикомплексов палладия, модифицированный водорастворимыми соединениями железа, с содержанием Pd 0,1% и Fe 0,3% от массы носителя. Исследованы кинетические закономерности гидрирования МА на оптимальном катализаторе. Изучена зависимость скорости гидрирования от дисперсности зерен катализатора и его концентрации, температуры процесса, скорости перемешивания, давления водорода, концентрации МА. Таким образом, выявлены оптимальные условия гидрирования МА в трехфазной системе на низкопроцентном палладиевом катализаторе.

## РАЗРАБОТКА СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ АМЕРИЦИЯ-241 ИЗ ВЫСОКОФОНОВОГО ДИОКСИДА ПЛУТОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ НА СТАДИИ РАЗДЕЛЕНИЯ РЗЭ И ТПЭ

**Шумилова Ю.В., Гелис В.М., Милютин В.В.**

*ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: yuliya.shumilova@gmail.com*

Изучена возможность интенсификации существующей технологии выделения америция-241 из высокофонового (ВФ) диоксида плутония, образующегося при переработке отработавшего ядерного топлива энергетических реакторов.

На модельной системе Ce(III)/Ce(IV) показано повышение скорости растворения диоксида урана в присутствии высококонцентрированной озono-кислородной смеси (ОКС).

Исследование процесса окисления америция в азотной кислоте в присутствии ОКС с концентрациями озона 25 и 180 мг/л показало, что в растворе образуются оксо-катионы америция Am(V) и Am(VI) в количестве, достаточном для использования их в качестве переносчика заряда при окислительном растворении диоксида плутония. Использование высококонцентрированной ОКС и ионов америция позволяет значительно ускорить процесс растворения ВФ плутония.

Для разделения америция от плутония в азотнокислых растворах предложено использование фосфорсодержащего сорбента S-957, который, как было установлено, в растворах 3,0-4,0 моль/л азотной кислоты селективно сорбирует плутоний в степени окисления +4, в то время как ионы америция Am<sup>+3</sup> не сорбируются.

Для глубокой очистки препарата америция от примесей РЗЭ и продуктов коррозии предложен хроматографический метод, где в качестве ионообменного материала выступает сорбент S-957, а для разделения используют раствор комплексообразующего реагента.

В результате проведенных исследований предложена современная технология выделения препарата америция-241 с высокой производительностью применительно к существующему оборудованию ПО «Маяк».

**ОКСОВАНАДИЙ(IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОНОВ****Щеглова Н.В., Попова Т.В., Бажина Е.С.***Марийский государственный университет, 424001, г.Йошкар-Ола, пл.Ленина, 1, eeoanalit@marsu.ru*

Состав и свойства растворов, используемых в качестве среды для реакций комплексообразования, могут оказывать существенное влияние как на количественные характеристики процессов, так и на состав, строение и свойства образующихся соединений. Методами двухколочной ионной хроматографии и спектрофотометрии в видимой и УФ-областях спектра изучены сольватирующие свойства среды и координационное состояние иона оксованадия(IV) в водных растворах этилендиаминтетрауксусной (edta) и 1,2-циклогександиаминтетрауксусной (cdta) кислот ( $H_4L$ ) в широком интервале кислотности среды, рассчитаны количественные характеристики комплексных частиц с ацидо-, гидроксо- и хелатирующими лигандами. Установлено, что в соляно- и сернокислых средах при  $pH < 0,2$  пентаакваванадил-ион преимущественно координирует ацидолиганды с образованием хлоридных и сульфатных комплексов составов:  $[VO(H_2O)_{5-n}Cl_n]^{2-n}$  (логарифмы констант устойчивости при  $n$  от 1 до 5 соответственно равны 0,91; 0,12; -0,66; -1,44 и -2,21) и  $[VO(H_2O)_{5-2x}(SO_4)_x]^{2-2x}$  ( $\lg \beta$  при  $x$  равном 1 или 2 составляют 0,12 и 0,94 соответственно). В менее кислых средах происходит конкурирующее образование гидролитических форм оксованадия(IV) и его хелатов. В щелочных растворах с  $pH > 3,0$  формируются гидроксокомплексы оксованадия(IV) составов  $[VOOH]^+$ ,  $[VO(OH)_2]$  и  $[(VOOH)_2]^{2+}$ , логарифмы констант устойчивости которых равны 10,25; 22,99 и 25,84 соответственно. Наличие в растворах хелатообразующих реагентов обеспечивает образование протонированных и депротонированных комплексонов  $[VOHL]^-$  и  $[VOL]^{2-}$ ,  $\lg \beta$  которых составляет 8,80 и 18,08 для edta-хелатов, 10,54 и 19,67 для cdta-комплексов. Повышение термодинамической устойчивости cdta-комплексов оксованадия(IV) по сравнению с edta-аналогом обусловлено структурными особенностями этого лиганда, в котором закрепление донорных атомов азота в *транс*-конфигурации относительно циклогексанового кольца исключает необходимость затраты энергии при хелатировании, а образующийся координационный полиэдр менее напряжен. Этилендиамин- и 1,2-циклогександиаминтетраацетатные комплексы оксованадия(IV) в щелочных растворах ( $pH > 9,0$ ) подвергаются гидролитическому разложению с выделением в раствор незакомплексованных анионов edta и cdta, наличие которых в растворе подтверждено методом ионной хроматографии.

## МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА

Щепалов А.А., Гришин Д.Ф.

*Научно-исследовательский институт химии ГОУ ВПО «Нижегородский  
государственный университет им. Н.И. Лобачевского», 603950,  
Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/5, e-mail: sasha@ichem.unn.ru*

Органические соединения титана являются уникальными агентами, поскольку могут в зависимости от условий осуществления полимеризации, вводимого инициатора и лигандного окружения атома металла выступать в качестве регуляторов процесса радикальной полимеризации как по механизму обратимого ингибирования (SFRP), так и путем переноса атома (ATRP). При этом варьирование условиями осуществления полимеризации позволяет проводить синтез гомо- и сополимеров на основе виниловых мономеров различной природы в контролируемом режиме. Так, если стирол, винилпиридин и бутилакрилат полимеризуются с использованием системы [бис(циклопентадиенил)титан (III) хлорид + радикальный инициатор] по механизму обратимого ингибирования, то полимеризация метакриловых мономеров в данных условиях полностью ингибируется. В то же время использование в качестве инициатора галоидалкила позволяет осуществлять синтез полиметакрилатов в контролируемом режиме в присутствии бис(циклопентадиенил)титан (III) хлорида и аминов по механизму ATRP.

Осуществлен синтез блок-, статистических и градиентных сополимеров стирола и (мет)акриловых мономеров, а также винилпиридинов с использованием комплексов титана. Полученные (со)полимеры характеризуются сравнительно узким молекулярно-массовым распределением. Величина коэффициента полидисперсности составляет 1,3-1,5 для гомо- и сополимеров стирола, винилпиридина и бутилакрилата. Введение метакриловых мономеров в структуру сополимера приводит к увеличению полидисперсности до 2,0-2,2. Для всех использованных мономеров молекулярная масса синтезируемых сополимеров в значительной степени определяется концентрацией металлорганической добавки и линейно зависит от конверсии мономера.

Полученные сополимеры заданной структуры на основе (мет)акрилатов и винилпиридина являются хорошими комплексообразователями и могут найти свое применение в металлокомплексном катализе для получения высокоактивных наноразмерных катализаторов на полимерной основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 11-03-00074.

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ СУЛЬФИДА ЦИНКА: СИНТЕЗ, МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Щерба Т.Н., Жиленко М.П., Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В.**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы 1/3.  
e-mail: t-shcherba@yandex.ru*

Наночастицы сульфида цинка обладают комплексом уникальных полупроводниковых и люминесцентных свойств, что открывает широкие перспективы их применения в различных областях оптики и электроники. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка методов получения препаративных количеств наночастиц ZnS заданного размера. Общий способ решения этих проблем – химическое модифицирование поверхности образующихся наночастиц.

В настоящей работе в качестве модификаторов поверхности были выбраны водорастворимые природные аминокислоты, образующие прочные комплексы с ионами цинка: цистеин, метионин, глицин, аспарагиновая кислота и лизин. Стабильные золи и порошки сульфида цинка получали двойным капельным методом реакцией сульфата цинка с сульфидом натрия в водном растворе модификатора при 20°C.

Структуру и свойства образующихся частиц исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, элементного анализа, динамического светорассеяния, ИК-, УФ- и люминесцентной спектроскопии.

Установлено, что введение модификатора в процессе синтеза приводит к уменьшению размера образующихся частиц с 3 до 1,8 нм, при этом во всех случаях по данным РФА образуются кристаллические образцы со структурой сфалерита.

Важнейший из полученных результатов – зависимость интенсивности люминесценции наночастиц ZnS от строения модификатора поверхности. При использовании глицина и метионина она возрастает в 30-40 раз по сравнению с немодифицированным ZnS, полученным в идентичных условиях. Цистеин, обладающий наилучшей стабилизирующей способностью, полностью подавляет люминесценцию ZnS.

Совокупность полученных данных позволяет предположить, что люминесценция наночастиц ZnS обусловлена ионами цинка, расположенными на поверхности частиц

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-03-00875-А

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ БИОПОЛИМЕРОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

**Щербак Н.В., Гаршина С.И., Мастюкова Т.В.,  
Загорулько Е.А., Свиридова Е.А.**

*Воронежская государственная технологическая академия,  
394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19,  
e-mail: yezagorulko@yandex.ru*

Исследование гидрофильных свойств биополимеров является актуальным в связи с широким применением их в различных отраслях промышленности.

Изучены закономерности набухания пищевых волокон различной степени дисперсности некоторых зерновых, бобовых и овощных культур (гречихи, пшеница, пшеницы, ржи, кукурузы, пшеничной клетчатки, гороха, моркови) в водных растворах с различной кислотностью среды при температуре 293 К. Тепловые эффекты взаимодействия биополимеров с растворителем определены калориметрическим методом в изотермическом калориметре с термометрической чувствительностью –  $1 \cdot 10^{-4}$  К.

Получены кинетические зависимости процесса набухания, которые были аппроксимированы уравнением первого порядка, определены предельные степени и константы скорости набухания.

В таблице приведены предельная степень ( $i_{\max}$ ), константа скорости ( $K$ ), теплота ( $\Delta_r H$ ) набухания, масса связанной воды ( $g$ ) при разных значениях рН среды для пищевых волокон пшеничной клетчатки.

рН	1,68	4,01	6,03	6,87	9,18
$i_{\max}$ , г/г	2,70	2,54	2,40	2,61	2,50
$K$ , мин <sup>-1</sup>	0,231	0,267	0,237	0,278	0,273
$-\Delta_r H$ , Дж/г	45,2	34,1	25,9	32,7	54,8
$g$ , г/г	0,136	0,092	0,097	0,100	0,110

Установлено, что предельная степень набухания и масса связанной воды зависят от природы полимеров, степени их измельчения и режима предварительного высушивания. Предельная степень набухания для всех исследованных биополимеров минимальна в интервале рН 4,5 – 6,5.

Присоединение молекул воды к полярным группам полимеров происходит как слабая экзотермическая реакция, тепловой эффект которой тем выше, чем сильнее выражены гидрофильные свойства вещества.

По возрастанию гидрофильности (г/г сухого вещества) исследованные объекты можно расположить в ряд: клетчатка < пшено < гречка < рожь < кукуруза < пшеница < морковь < горох.

Установленные количественные закономерности взаимодействия исследованных биополимеров с растворителями подтверждают предположение об однотипном механизме их гидратации.

## СИНТЕЗ ИТРИЙСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНОАЛЮМОКСАНСИЛОКСАНОВ

**Щербакова Г.И., Кривцова Н.С., Кутинова Н.Б., Стороженко П.А.,  
Сидоров Д.В., Кузнецова М.Г., Кузнецова Т.М.,**

*Федеральное государственное унитарное предприятие ГНЦ РФ  
«Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений»  
105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38,  
e-mail: natalivul@mail.ru*

На основе хелатированных алкоксиалюмоксановых олигомеров<sup>1,2</sup> впервые синтезированы гидролитически устойчивые в атмосфере воздуха растворимые в органических растворителях иттрийсодержащие органоалюмоксансилоксаны общей формулы:



где  $k, m, g = 3-12$ ;  $s + t + 2r = 3$ ;  $l + x + 2y + z = 3$ ;

$R - C_n H_{2n+1}, n = 2 - 4$ ;

$R^* - C(CH_3)=CHC(O)C_n H_{2n+1}$ ;

$C(CH_3)=CHC(O)OC_n H_{2n+1}$ ;

$R^{**} - C(CH_3)=CHC(O)CH_3$ ;

$R^{***} - OC_2H_5$ .

Изучены особенности молекулярной структуры иттрийсодержащих органоалюмоксансилоксанов с помощью ЯМР  $^1H$ ,  $^{27}Al$ ,  $^{29}Si$ , ИК-спектров, СЭМ, ТГА и элементного анализа.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Муркина А.С., Варфоломеев М.С., Кузнецова М.Г., Полякова М.В., Трохаченкова О.П. *Неорг. матер.* РАН. 2007, **43**, 3, 373.

2. Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Стороженко П.А. и др. *Патент 2276155 РФ*, 2006.

## СИНТЕЗ ИТТРИЙСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНОАЛЮМОКСАНОВ

Щербакова Г.И., Кутинова Н.Б., Стороженко П.А., Сидоров Д.В.,  
Кузнецова М.Г., Кузнецова Т.М., Кривцова Н.С.

Федеральное государственное унитарное предприятие ГНЦ РФ  
«Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений»  
105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38,  
e-mail: borisova\_nata235@mail.ru

На основе хелатированных алкоксиалюмоксановых олигомеров<sup>1,2</sup> впервые синтезированы гидролитически устойчивые в атмосфере воздуха растворимые в органических растворителях органоалюмоксаны, содержащие иттрийоксидные фрагменты, общей формулы:



где  $k, m = 3-12$ ;  $s + t + 2r = 3$ ;  $l + x + 2y + z = 3$ ;

$R - C_n H_{2n+1}$ ,  $n = 2 - 4$ ;

$R^* - C(CH_3)=CHC(O)C_n H_{2n+1}$ ;

$C(CH_3)=CHC(O)OC_n H_{2n+1}$ ;

$R^{**} - C(CH_3)=CHC(O)CH_3$ .

Изучены особенности молекулярной структуры иттрийсодержащих органоалюмоксанов с помощью ЯМР  $^1H$ ,  $^{27}Al$ , ИК- спектров, СЭМ, ТГА и элементного анализа.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Муркина А.С., Варфоломеев М.С., Кузнецова М.Г., Полякова М.В., Трохаченкова О.П. *Неорг. матер.* РАН. 2007, **43**, 3, 373.

2. Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Стороженко П.А. и др. *Патент 2276155 РФ*, 2006.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ  
МЕТАЛЛОВ IVB ГРУППЫ И ЭЛЕМЕНТОВ  
В СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ +2, +3**

**Щёлоков И.А., Петьков В.И., Асабина Е.А.**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950,  
Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, e-mail: ase@uic.nnov.ru*

Сложные фосфаты структурных типов коснарита ( $KZr_2(PO_4)_3$ ), лангбейнита ( $K_2Mg_2(SO_4)_3$ ) и вольфрамата скандия представляют интерес в плане направленного поиска новых функциональных материалов, способных работать в экстремальных режимах.

В работе проведен синтез, изучение кристаллической структуры и теплофизических свойств фосфатов  $M_{0.5(1+x)}M'_xM''_{2-x}(PO_4)_3$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba, Ni, Zn, Mn, Cu, Pb, Cd$ ;  $M' = Fe, Cr, Al$ ;  $M'' = Ti, Zr, Hf$ ).

Новые соединения и твердые растворы синтезированы методом совместного осаждения солей из водных растворов и исследованы с помощью рентгенографии, ИК спектроскопии, микронзондового анализа. Кристаллические структуры представителей синтезированных соединений изучены по данным рентгеноструктурного анализа. Результаты позволили установить структурные типы фосфатов в изученных системах и концентрационно-температурные поля их реализации.

Фосфаты структурного типа коснарита  $MFeTi(PO_4)_3$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) исследованы методом терморентгенографии в интервале температур 298-1073 К. Эти соединения относятся к классу мало- ( $\alpha_{cp} \leq 2 \cdot 10^{-6} C^{-1}$ ) и средне- ( $2 \cdot 10^{-6} < \alpha_{cp} \leq 8 \cdot 10^{-6} C^{-1}$ ) расширяющихся веществ.

Изучены теплоемкость и термодинамические функции фосфатов со структурой коснарита  $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  ( $M = Ca, Ba$ ) и структурного аналога вольфрамата скандия  $Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  в интервале температур 6-650 К.

Измерена теплопроводность керамик различной плотности на основе фосфата  $CaFeTi(PO_4)_3$  в интервале температур 298-673 К. Полученные керамики имели меньшую теплопроводность, чем диоксид циркония – главный компонент промышленных огнеупоров.

Полученные данные позволяют проводить целенаправленный поиск фосфатов 2-, 3- и 4-валентных d-элементов с заданными теплофизическими характеристиками за счет выбора катионных составов, их соотношений и концентраций в широких областях составов и интервалов температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00032).

## ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЛИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ<sup>1</sup>

**Юмагулова Р.Х., Медведева Н.А., Колесов С.В.**

*ИОХ УНЦ РАН, 450054 Уфа, пр. Октября, 71*

*E-mail: jmagulova@anrb.ru*

В поиске новых материалов для практического применения синтез и исследование макромолекул представляется одним из главных достижений химии. Хотя наука о полимерах в настоящее время хорошо развита, и можно чувствовать полную уверенность в этой области, иначе обстоит дело для фуллереносодержащих полимеров. Сочетание химии фуллеренов и полимеров – новая дисциплина, для которой все знания о как природных, так и искусственных макромолекулах полезны при создании новых композиций с беспрецедентными свойствами, которые могут быть использованы в различных областях, а в некоторых случаях уже в настоящее время являются предметом интенсивных и конкурентоспособных исследований.

Первые работы в области полимеризации ненасыщенных соединений показали, что содержащие аллильную (2-пропенильную) группу вещества в условиях наиболее доступного с точки зрения практического применения радикального процесса заметно отличаются от виниловых аналогов повышенной способностью к обрыву растущей цепи.

Нами в исследованиях фуллереносодержащих систем с участием мономеров аллилового ряда (аллилхлорид, аллилметакрилат, диаллилизофталат) установлена определяющая роль аллильных звеньев в химическом связывании фуллерена  $C_{60}$ , что позволяет увеличить удельное содержание фуллереновых фрагментов в макроцепях [1, 2]. Показана возможность регулирования с помощью  $C_{60}$  макромолекулярной структуры полимеров, особенно при использовании бифункциональных соединений путем прямого фуллерелирования мономеров и готовых полимеров, содержащих в составе молекул аллильные группы. Исследование процесса в данном направлении позволяет извлечь определенную информацию об участии фуллерена в формировании макроцепей, что может помочь при рассмотрении механизма полимеризации в фуллереносодержащих системах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Колесов С.В. Монаков Ю.Б. *Доклады АН*. 2006, **408**, № 5, 625.
2. Юмагулова Р.Х., Медведева Н.А., Ионова И.А., Володина В. П., Кузнецов С.И., Колесов С.В. *Высокомолекуляр. соединения*. 2010, **52Б**, № 7-8, 1500.

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК 02.740.11.0648).

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПРОЦЕСС ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

**Юнусова Л.М.,<sup>а</sup> Лиакумович А.Г.,<sup>а</sup> Ахмедьянова Р.А.,<sup>а</sup> Урядов В.Г.<sup>а</sup>**

*<sup>а</sup>Казанский государственный технологический университет*

Проведено исследование кинетики реакции гетерогенно-каталитического дегидрирования этилбензола в интервале температур 580-620 °С в присутствии необработанной и обработанной микроволновым излучением, акустикой и ультразвуком воды. Гетерогенные каталитические реакции, как правило, протекают по сложным механизмам, включающим стадии сорбции реагентов и десорбции продуктов. Соответственно определенные в работе константы скорости реакции, основанные на измерении во времени содержания стирола в жидких продуктах реакции – носят кажущийся характер. На основании определенных значений построены графики зависимости логарифмов констант от обратной температуры (рис. 1).

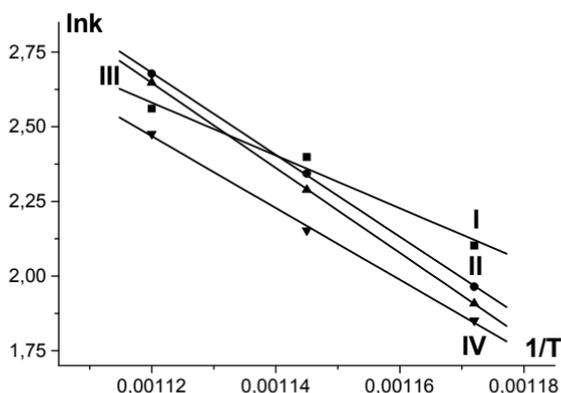


Рис. 1. Зависимости логарифма константы от обратной температуры. I – МВИ; II – акустика; III – ультразвук; IV – контроль

Как видно из рис. 1, все графики, соответствующие внешнему воздействию, проходят выше контрольного. Т.е. внешние воздействия способствуют ускорению реакции – активируют реакцию дегидрирования.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г., ГК № 14.740.11.0383.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ

**Юрищева А.А.**,<sup>1</sup> **Ситников С.А.**,<sup>1</sup> **Горбунова Н.В.**,<sup>2</sup>  
**Кыдралиева К.А.**,<sup>2</sup> **Фетисов Г.П.**<sup>1</sup>

*Московский авиационный институт (государственный технический университет), 125993, г. Москва, Волоколамское ш., д.4; yurishcheva@yandex.ru*

*Институт прикладной биохимии и машиностроения, 127299, г. Москва, ул. К.Цеткин, д.4*

Для моделирования процессов формирования структуры и фазового состава нанокристаллических композитов использование метода механоактивации представляется перспективным благодаря интенсивной пластической деформации соединений металлов в присутствии различных органических прекурсоров.

Настоящее исследование посвящено получению нанокомпозиционных материалов на основе наночастиц магнетита  $Fe_3O_4$  и природных высокомолекулярных полимеров – гуминовых веществ методом твердофазного диспергирования в высокоэнергетической шаровой мельнице SPEX SamplePrep 8000M-230 Mixer/Mill. Введение полимерных стабилизаторов для пассивации наночастиц магнетита ввиду их высокой адсорбционной способности по отношению к гуминовым веществам, а также изменение условий диспергирования позволяет не только осуществлять контроль размера частиц, но и прогнозировать условия получения продуктов заданного размера.

Механохимическая активация проводилась при различных соотношениях неорганических и органических прекурсоров в интервале от 10 до 30 минут. Средние размеры частиц композита, определенные с использованием ультразвукового спектрометра Dispersion Technology DT-1200 QUANTACHROME и сканирующего электронного микроскопа SUPRA 55-VP-32-49 (SEM), составляли 10 нм – 1  $\mu$ м и зависели от времени диспергирования в мельнице и содержания гуминовых веществ в качестве стабилизирующих размеры частиц агентов. Согласно полученным данным размеры частиц магнетита в присутствии гуматов калия для всех исследованных систем существенно снижаются в присутствии полимерных макромолекул.

Работа выполняется при финансовой поддержке ФЦП Минобрнауки РФ (ГК №2010-1.1-222-144, ГК №02.740.11.0693).

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И НАНОЧАСТИЦ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

**Юрков Г.Ю.<sup>1,2</sup>, Бузник В.М.<sup>1,2</sup>, Попков О.В.<sup>1</sup>, Добычин М.Н.<sup>3</sup>, Горячева И.Г.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им А.А.Байкова РАН, Ленинский пр. 49, Москва, 119991 Россия. E-mail: yurkov@imet.ac.ru*

<sup>2</sup>*Консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии», Москва, Россия. E-mail: bouzник@ngs.ru*

<sup>3</sup>*Учреждение Российской академии наук Институт проблем механики им. А.Ю.Ишлинского РАН, Вернадского 101, корп. 1, Москва, 119526 Россия. E-mail: dobychin@ipmnet.ru*

Были синтезированы композиционные материалы на основе микрогранул политетрафторэтилена (ПТФЭ) и наночастиц дисульфида молибдена ( $\text{MoS}_2$ ). Синтез наночастиц на поверхности гранул ПТФЭ, полученных термогазодинамическим методом, осуществляется путем термораспада молибденосодержащих соединений.

Синтезированные композиты были охарактеризованы методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопией, рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентным анализами, EXAFS методом. В работе были изучены трибологические свойства, синтезированных композитов на основе ПТФЭ и  $\text{MoS}_2$ , с использованием многофункциональная испытательная система UMT-2, в качестве объектов сравнения были использованы авиационное масло МС-20, дисперсный алмаз детонационного синтеза (УДА), микрогранулы политетрафторэтилена (ПТФЭ).

В результате проведенных исследований было установлено, что с ростом концентрации добавок в исследуемых смесях, последние ведут себя одинаково – коэффициент трения падает, а с увеличением скорости скольжения (и числа Зоммерфельда), падение коэффициента трения усиливается, в отличие от масла МС-20. Наилучший результат показал образец, состоящий из авиационного масла МС-20 и добавки ПТФЭ+ $\text{MoS}_2$ .

Полученные данные позволяют констатировать, что созданные на основе политетрафторэтилена и наночастиц  $\text{MoS}_2$  представляют значительный интерес и могут быть использованы в качестве новых антифрикционных добавок.

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», РФФИ (№11-08-90436-Укр\_ф\_а и 11-08-00015-а).

**ПРАКТИЧНЫЙ СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ  
(1R,4S,6R)-4-ИЗОПРОПЕНИЛ-1,3,3-ТРИМЕТИЛ-  
7-ОКСАБИЦИКЛО[4.1.0]ГЕПТАН-2-ОНА**

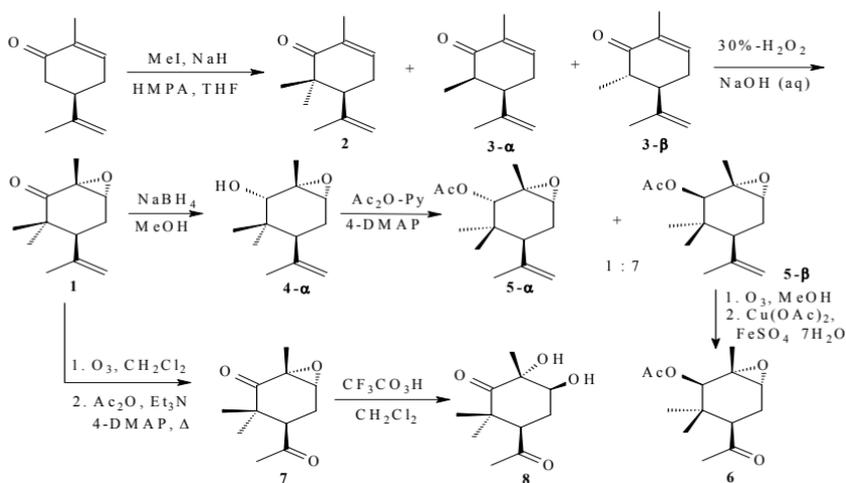
**Ягафаров Н.З., Мифтахов М.С., Селезнева Н.К.**

<sup>1</sup>ГОУ ВПО Башкирский государственный университет, г. Уфа

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт органической химии  
Уфимского научного центра РАН, 450054 г. Уфа, Проспект Октября 71,  
e-mail: bioreg@anrb.ru

Среди хиральных матриц из природных источников R-карвон привлекателен доступностью, дешезивной и, вследствие своеобразия топологии, возможностями быстрого приготовления функционализированных циклогексановых блок-синтонов.

В данной работе представлены простой one-pot синтез нового гемдиметилсодержащего циклогексанового блока **1** из R-карвона и его некоторые реакции. Синтез **1** включает стадии метилирования карвона в условиях термодинамического контроля избытком MeI с использованием в качестве основания NaH в среде THF-НМРА (4:1) и последующего эпоксицирования сырой смеси **2+3** щелочной перекисью водорода. После стандартной обработки и хроматографической очистки с выходом 60% получено индивидуальное соединение **1**. Изучены реакции боргидридного восстановления и окисления эпоксида **1**, синтезированы хиральные блоки **6-8** и др.



ЛИТЕРАТУРА

1. Arno M., Gonzalez M.A., Zaragoza R.J. *Tetrahedron*, **1999**, 55, 12419.
2. Schreiber S.L. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6163.
3. Srikrishna A., Dethe D.H. *Org. Lett.*, **2004**, 6, 165.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ВНЕДРЕНИЯ ГРАФИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ

**Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Финаенов А.И., Забудьков С.Л.**

*Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского  
государственного технического университета  
413100, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, д. 17.  
e-mail: AW\_71@mail.ru*

Терморасширенный графит (ТРГ) и композиты на его основе, характеризуются высокой удельной адсорбционной и каталитической активностью, возможностью варьирования удельной поверхности в диапазоне  $0,1-10^3$  м<sup>2</sup>/г и эффективного размера пор от ангстрем до сотен микрон. Кроме того, благодаря особенностям своей структуры, может прессоваться и прокатываться в изделия без участия связующего компонента, химически инертны и термостойки. ТРГ как и большинство других углеродных материалов обладает развитой удельной поверхностью ( $0,1-10^3$  м<sup>2</sup>/г) и поровой структурой  $0,2 - 0,5$  см<sup>3</sup>/г. В настоящее время ТРГ активно позиционируется как перспективный адсорбент органических соединений, в том числе нефтепродуктов с сорбционной емкостью по нефтепродуктам до 70-80 г/г сорбента. Физико-химические свойства ТРГ во многом определяются технологией их получения. На стадии электрохимического окисления дисперсного графита варьируя параметры процесса можно регулировать состав и свойства получаемых соединений, в том числе состав и количество поверхностных функциональных групп и температуру начала терморасширения в диапазоне 150 – 900°С. Очевидно, что термолиз при пониженных температурах (150-250°С) позволит получать на основе ТРГ композиты с наименьшими энергозатратами и сохранением поверхностных функциональных групп. Таким образом, можно полагать, что ТРГ, являются перспективными для изготовления неорганических мембран, в которых углерод выполняет функцию адсорбента и ионообменника.

Несмотря на высокие адсорбционные показатели по нефтепродуктам, широкое применение ТРГ в качестве адсорбента затруднено отсутствием технологии гранулирования ТРГ или изготовления компактных сорбционных модулей с сохранением большой удельной поверхности и удельной пористости.

В данной работе представлены результаты исследования адсорбционных и ионообменных свойств ТРГ и материалов на его основе, возможности применения ТРГ в процессах водоочистки и водоподготовки, а также разработаны технологические основы электрохимического получения соединений внедрения графита с регулируемыми свойствами.

## ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА

**Яровая О.В., Мостовая У.Л., Батынкова Н.В., Гаврилова Н.Н.,  
Киенская К.И., Назаров В.В.**

*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская пл., 9, y\_o\_v@yahoo.com*

Наноматериалы играют всё большую роль в различных областях науки и техники. Однако эффективное производство и применение наноматериалов возможно только при наличии стабильных наносистем с известными физико-химическими и коллоидно-химическими свойствами. В этом плане интересными и перспективными объектами являются водные дисперсии наночастиц (золи). Данная работа посвящена синтезу золей кислородсодержащих соединений лантана, которые планируется использовать в качестве прекурсоров синтеза катализаторов типа La-Co-O золь-гель методом.

Золи кислородсодержащих соединений лантана получали по двум методикам. Согласно первой методике синтез наночастиц проводили методом конденсации при повышенной температуре. В результате получали золь с величиной pH 7,5-8,5 и концентрацией 0,3-0,5% масс. в пересчете на  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Анализ микрофотографий, полученных методом просвечивающий электронной микроскопии, показал, что основная часть дисперсной фазы золей представлена частицами в форме пластин, имеющих длину менее 50 нм, диаметр от 5 до 15 нм, а значение формфактора лежит в интервале от 1 до 4. Фазовый состав частиц представлен смесью  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LaOOH}$ . Область агрегативной устойчивости золя соответствует области значений pH 5,5-8,5.

По второй методике, синтез проводили методом конденсации при комнатной температуре. Результатом синтеза является золь с величиной pH 8,6-9,1 и концентрацией 0,5-0,7% масс. в пересчете на  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Анализ микрофотографий показал, что основная часть элементов дисперсной фазы представлена частицами игольчатой формы с длиной менее 65 нм, диаметром менее 15 нм, а значение формфактора достигает 13. Фазовый состав частиц представлен смесью  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LaO}(\text{OH})_2$  и  $\text{LaOOH}$ ,  $\text{LaCO}_3\text{OH}$ ,  $\text{LaO}(\text{NO}_3)$ . Область агрегативной устойчивости золя соответствует области значений pH 8,2-9,5.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.2.2 Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук (Государственный контракт №П273).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДА В ПОРЫ МИНЕРАЛЬНОЙ МАТРИЦЫ НА ТЕКСТУРУ ПОЛУЧАЕМЫХ УГЛЕРОДНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Яцковская О.В.,<sup>а</sup> Бакланова О.Н.,<sup>а,б</sup> Княжева О.А.,<sup>а</sup> Гуляева Т.И.,<sup>а</sup>  
Савельева Г.Г.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки  
углеводородов Сибирского отделения РАН,  
644040, Омск, ул. Нефтезаводская 54, oхyа@ihcp.oscsbras.ru

<sup>б</sup> Омский государственный технический университет,  
644050, Омск, проспект Мира 11

В последние 20 лет ведутся интенсивные исследования по созданию технологий получения углеродных микропористых материалов (УММ). Сложностью синтеза таких материалов является формирование и регулирование микропористости с заданными параметрами.

Одним из подходов к созданию УММ является метод темплатной карбонизации. Очевидно, что текстурные характеристики получаемых материалов определяются:

Размерами и объемом пор выбранной исходной минеральной матрицы;

Способом и условиями введения углерода в поры матрицы.

В работе представлены результаты исследования влияния способов введения углерода в поры минеральной матрицы на текстурные характеристики УММ.

Введение углерода в пористое пространство матрицы проводили следующими способами:

Осаждением из газовой фазы при разложении углеводородного газа;

Вакуумной пропиткой минеральной матрицы фурфуроловым спиртом с последующей полимеризацией и карбонизацией. Карбонизация проводилась как в среде аргона, так и в потоке углеводородного газа.

Исследование текстурных характеристик, полученных образцов, проводили адсорбционным методом из анализа изотерм адсорбции-десорбции азота при  $T=77,4\text{K}$ , измеренных на приборе ASAP 2020 (Micromeritics). Для оценки микропор дополнительно использовали адсорбцию диоксида углерода при  $273\text{K}$  на приборе Sorptomatic-1900 (Carlo Erba).

---

---

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<b>A</b>		<b>L</b>	
Agafonov A.V. ....	122	Levin D.D. ....	127
<b>B</b>		Likhanova N.V. ....	124
Bachurikhin A.L. ....	121	<b>M</b>	
Bilibin A.Yu. ....	128	Makarov I.A. ....	128
Bobrinetskiy I.I. ....	127	Melnikov A.B. ....	128
Bryuzgin E.V. ....	126	Mitu B. ....	368
<b>C</b>		<b>N</b>	
Carfagna C. ....	11	Navrotskiy A.V. ....	126
Chen W. ....	299	Nevolin V.K. ....	127
<b>D</b>		Nishide H. ....	126
Demourgues A. ....	18	Nishide H. ....	123
Demyanova L.P. ....	18	Novakov I.A. ....	126
Dinescu G. ....	368	<b>O</b>	
Durand E. ....	18	Olivares-Xometl O. ....	124
<b>E</b>		Oyaizu K. ....	123
Edamura K. ....	14	<b>P</b>	
Ehrenberg H. ....	463	Prymak O. ....	12
Enax J. ....	12	<b>R</b>	
Epple M. ....	12, 13	Rychwalski R.W. ....	404
<b>F</b>		<b>S</b>	
Farfán-Puertos R. ....	124	Saltsman I. ....	125
Flerov I. N. ....	18	Sasaki Y. ....	126
<b>G</b>		Satulu V. ....	368
Galkina O.L. ....	122	Simunin M.M. ....	127
Goldberg I. ....	125	Studart A.R. ....	16
Golosman E.Z. ....	121	Sukhanova T.M. ....	128
Gross Z. ....	125	<b>T</b>	
Guzmán-Lucero D. ....	124	Takahashi K. ....	126
<b>I</b>		Takakuda K. ....	14
Irie A. ....	14	Tanaka S. ....	14
<b>J</b>		Tenne R. ....	17
Jong Min Kim. ....	15	Tressaud A. ....	18
<b>K</b>		Tsvetkov N.V. ....	128
Kikuchi M. ....	14	<b>U</b>	
Koyama Y. ....	14	Ushkova T.S. ....	128
Koyano M. ....	123		

<b>V</b>			
Vinogradov V.V. ....	122	Андрянов А.М. ....	142
Vlasov P.S. ....	128	Андропова Н.В. ....	472
		Аникеева И.В. ....	143
<b>Z</b>		Анисимова Н.А. ....	506, 616
Zhu Q. ....	299	Анищенко И.В. ....	142
Zorin I.M. ....	128	Анищенко О.В. ....	264, 278, 538
		Антипин И.С. ....	237
<b>A</b>		Антипов Е.М. ....	533
Абакумов Г.А. ....	176	Антонова Т.Н. ....	144
Абагурова Н.А. ....	413	Антоновская Л.И. ....	191
Абашев Г.Г. ....	623	Антропова Т.В. ....	523, 600
Абдулбаров Р.С. ....	129	Антропова Т.В. ....	653
Абдуллин М.И. ....	130, 154, 390	Анфимова И.Н. ....	523, 600
Абдурахмонов О.Р. ....	555	Анциферов Е.А. ....	145
Абилов Ж.А. ....	335, 382	Аншиц А.Г. ....	493, 584
Абрамов И. Г. ....	477	Аншиц Н.Н. ....	493
Абубакарова А.С. ....	635	Апостолова Е.С. ....	146, 147
Аввакумов Е.Г. ....	19	Арефьева О.Д. ....	148, 302
Авдеев С.А. ....	179	Арзамасцев С.В. ....	149
Авдин В.В. ....	131, 376	Арисова В.Н. ....	617
Агабеков В.Е. ....	38, 391, 570	Аристархов В.П. ....	78
Агапов Б.А. ....	557	Артамонова И.В. ....	543
Агафонов А.В. ....	49	Артеменко С.Е. ....	149, 150
Агафонова Г.В. ....	132	Артёмов А.В. ....	129
Агеева Т.А. ....	60	Архипов М.П. ....	162
Адаменко Н.А. ....	20, 132, 323	Архипович И.А. ....	151
Адамчик С.В. ....	133	Асабина Е.А. ....	677
Адыширинли Л.Т. ....	158	Аскерова С.В. ....	158
Азизов А.Г. ....	21	Астахов Е.Ю. ....	152
Аймбетова Э.О. ....	285	Асташов А.Г. ....	153
Айнабаев А.М. ....	162	Атаев Д.Р. ....	531
Акатьева Л.В. ....	134	Атрошенко Ю.М. ....	669
Акназаров С.Х. ....	135, 251	Ауезов А.Б. ....	156
Акопова О.Б. ....	136	Афанасьев Ф.И. ....	465
Аксенов В.И. ....	137, 234	Афанасьева А.Т. ....	154
Аксенова С.В. ....	313	Ахмедов Ф.И. ....	457
Аксенова Т.В. ....	504	Ахмедьянова Р.А. ....	186, 200, 307, 432, 679
Акулич З.И. ....	632	Ахметдинова Н.П. ....	320
Александрова Э.А. ....	635	Ахметханов Р.М. ....	155, 229, 637
Алексеев А.А. ....	138	Аширов Р.В. ....	234
Алексеев А.А. мл. ....	138		
Алексеев Н.В. ....	153	<b>B</b>	
Алексеев П.А. ....	138	Бабаева Г.С. ....	457
Алексеевко О.В. ....	545	Бабанлы Д.М. ....	158
Алексеевко Ю.С. ....	458	Бабанлы И.М. ....	158
Алиев А.М. ....	139	Бабанлы М.Б. ....	159
Алиев З.М. ....	642	Бабкин И.М. ....	634
Алиева Р.В. ....	21	Бадькова Л.А. ....	454
Алисиенок О.А. ....	456	Бажина Е.С. ....	671
Алишкин А.Р. ....	296, 602	Базарева Е.А. ....	160
Алляяров С.Р. ....	668	Базаров Б.Г. ....	161, 463, 601
Алосманов М.С. ....	140	Базарова Ж.Г. ....	161, 463, 601
Алпатов Н.М. ....	252	Байдельдинова А.Н. ....	162
Алфимов М.В. ....	78	Байракова О.С. ....	251
Альков Н.М. ....	490	Байрамов М.Р. ....	417
Амануллаева Г.И. ....	21	Байрамов С.М. ....	140
Амирханова Н.А. ....	22	Бакеев Н.Ф. ....	46
Андреев О.В. ....	141	Бакеева Р. ....	163
Андреев П.О. ....	277, 375	Бакирова И.Н. ....	233
		Бакланова О.Н. ....	526, 527, 685

Бакунова Н.В. ....	355, 624	Берлин Ал.Ал. ....	297
Балакирев В.Ф. ....	164	Бермешев М.В. ....	196, 507
Балашова И.О. ....	469	Берштейн В.А. ....	105
Балоян Б.М. ....	607	Бескопильный А.М. ....	179, 620
Балтина Л.А. (мл.) ....	441	Бессарабов А.М. ....	184, 216
Балтина Л.А. ....	441	Бессонова Н.П. ....	185
Баньковская И.Б. ....	165	Бестужева Т.А. ....	359, 373
Барабанов В.П. ....	187	Бижанов Ж.А. ....	156
Баранов Н.Г. ....	566	Бирюкова И.В. ....	423
Баранчиков А.Е. ....	166, 317	Блохина С.В. ....	486, 661
Баринов Н.Н. ....	304	Бобровникова А.А. ....	656
Баринов С.М. ....	355, 624	Бобровский А.Ю. ....	547
Барнягина О.В. ....	453	Бобырь В.В. ....	608
Барто Р.В. ....	308	Богачева Т.М. ....	186
Басович О.М. ....	636	Богданов А.В. ....	660
Басыров А.А. ....	130	Богданов А.И. ....	666
Батист А.А. ....	131	Богданова С.А. ....	187
Батталов Э.М. ....	167	Богорад Н.Н. ....	326
Батуашвили М.Р. ....	87, 168, 383	Богуславский Л.И. ....	445
Батынкова Н.В. ....	684	Бодрова Л.Е. ....	85
Батырбеков Е.О. ....	169	Божевольнов В.Е. ....	472
Баулин В.Е. ....	170, 171, 252	Бойба Д.Н. ....	402
Баулин Д.В. ....	170	Бойко Н.И. ....	194
Бауман М.А. ....	172	Бойнович Л.Б. ....	25
Бауман Ю.И. ....	23	Бокань М.В. ....	337
Бахарева В.Е. ....	173	Болдырев В.В. ....	28
Бахметьев В.В. ....	433	Болдырева Е.В. ....	28
Бахтина Г.Д. ....	174	Большаков А.И. ....	56, 388, 596
Баянова Е.А. ....	175	Большебородова А.К. ....	188
Баяхметова З.К. ....	478	Бондарева Л.П. ....	239
Беганцова Ю.Е. ....	176	Бондаренко Г.Н. ....	286
Бегларян А.А. ....	311	Бондаренко С.Н. ....	249, 339
Бегунов А.А. ....	145	Бондарь В.В. ....	218
Бегунов А.И. ....	145	Борило Л.П. ....	318
Безуглый С.О. ....	458	Борисов Ю.М. ....	245
Бейсебеков М.К. ....	335, 382	Боркочев Б.М. ....	189
Бейсебеков М.М. ....	335	Боровикова Л.Н. ....	105
Беленко С.В. ....	556, 557	Боровинская И.П. ....	76
Белобелецкая М.В. ....	595	Боровков Н.Ю. ....	190
Белобров А.Г. ....	337, 498	Бородуля В.А. ....	26
Белов В.В. ....	177	Боронин А.И. ....	434, 665
Белова И.А. ....	178	Бортникова У.В. ....	659
Белогурова О.А. ....	262	Бочарова И.В. ....	392
Белоногов Е.К. ....	324	Бочкарев Л.Н. ....	176
Белуосов С.И. ....	180	Браницкий Г.А. ....	191
Белоусова О.А. ....	261	Брегадзе В.И. ....	192
Белых А.Г. ....	574	Брень В.А. ....	29
Бельская О.Б. ....	24, 599	Бриттал Д.И. ....	192
Беляев Б.А. ....	256	Бричкин С.Б. ....	591
Беляев В.Н. ....	181	Бронштейн Л.М. ....	207, 425
Беляева Е.И. ....	338	Броховецкий Д.Б. ....	619
Белякова Р.М. ....	34	Брюзгин Е.В. ....	193
Белясова Н.А. ....	191	Бугаков М.А. ....	194
Бенте К. ....	408	Будаев А.С. ....	441
Бердоносков П.С. ....	27	Буданова У.А. ....	350
Бережко А.И. ....	182	Бузник В.М. ....	30, 56, 300, 323, 338, 681
Березин Д.Б. ....	396	Буи-Конг Ч. ....	222
Беренгартен М.Г. ....	263	Буквецкий Б.В. ....	78
Береснев Э.Н. ....	377	Буков Н.Н. ....	195
Берестовицкая В.М. ....	183, 418	Булгаков Б.А. ....	196

Булгаков Г.Н.	448	Васильев А.Ф.	243
Булычев Б.М.	31, 581	Васильев Р.Б.	330
Булычев Н.А.	197	Васильева О.С.	183
Бурдовицyna Л.И.	198	Ватолин Н.А.	34
Бурдуковский В.Ф.	446, 644	Вахитова О.	163
Бурканова Е.Ю.	199	Вацуро И.М.	345
Буркин К.Е.	200	Ведерников А.И.	292
Бурлакова Е.Б.	287	Ведагин А.А.	23, 270, 290, 301, 361, 460
Бурлов И.Ю.	201	Веляев Ю.О.	215
Бурлов Ю.А.	201	Вендило А.Г.	216
Бурмистров В.А.	202	Вересов А.Г.	92
Бурухина Т.Ф.	218	Веретеников Л.М.	351
Бурцева Н.А.	579	Верещагина Н.В.	144
Бурьянов А.Ф.	260	Вешняков В.А.	634
Буряк А.К.	220	Вибе В.В.	458
Буслаева Т.М.	210, 445	Викторов А.И.	102
Бутакова Н.А.	204, 298, 309	Вилкова Н.Г.	217
Бутвина Л.Н.	71	Виноградов Л.М.	26
Бутенко Е.А.	96	Винокуров А.В.	499
Бутенко Т.А.	507	Винокуров Е.Г.	218
Бутковская Л.А.	205	Витрик О.Б.	78
Бутов Г.М.	395	Вихарев А.А.	219
Бутусов О.Б.	206	Вихарев А.В.	219
Буфетов И.А.	32	Владимирова С.В.	315
Бухараев А.А.	281	Внутских Ж.А.	107
Буянов Р.А.	23	Войт А.В.	304
Буянова Е.С.	442, 451	Войтенко Л.В.	289
Быков А.В.	207	Войтова В.М.	220
Быков В.И.	507	Волков А.Я.	105
Быкова И.А.	449	Волков Г.М.	35
Быкова Л.Е.	286	Волков И.В.	221
Быстров Р.Ю.	182, 243	Волкова Г.К.	39, 502
Бычин Н.В.	403	Волкова Е.Р.	107
Бычкова А.А.	590	Волкова Т.В.	222
Бычкова А.В.	208, 588	Волкова Т.Г.	58
Бычкова Т.В.	529	Володченко И.И.	273
<b>В</b>		Вольнский А.Л.	46
Ваганов В.Е.	23	Вольфсон С.И.	223
Ваганова Л.Б.	209	Воробьев С.А.	97
Вагин М.С.	446	Воробьева Е.В.	426
Валеев Р.З.	22	Воронец Е.А.	316
Валекжанин И.В.	130	Воронков М.Г.	287
Валецкий П.М.	425	Воронцова А.А.	265
Валиева О.И.	306	Воронцова К.А.	224
Валитов М.И.	660	Воротынцев В.М.	225
Валиуллина З.Р.	320	Воротынцев И.В.	226
Валишина Е.А.	210	Воскресенский В.М.	592
Валова М.С.	614	Восмериков А.В.	111
Валуева С.В.	105	Востриков А.А.	112
Вальцифер В.А.	553	Востриков Н.С.	227
Ванецев А.С.	211	Врублевская Ю.И.	529
Ванников А.В.	33, 404, 605	Ву Ан Туан	570
Варгафтик М.Н.	65	Вылегжанина М.Э.	105
Варфоломеев М.С.	212	Вялова А.Н.	228
Варшавский В.Я.	381		
Васенева И.Н.	574, 621	<b>Г</b>	
Василевский Д.А.	213, 455	Габитов И.Т.	155, 229, 637
Васильев А.А.	398	Гавриленко А.В.	230
Васильев А.В.	214	Гаврилов М.С.	301
		Гаврилова Н.Н.	427, 684

Гаврилюк А.Н.	275	Голдин Б.А.	546
Гагиева С.Ч.	581	Голиков Ю.В.	164
Гаджиев М.М.	231	Голованов Р.Ю.	228
Гаджиев Т.Т.	461	Головешкина О.В.	249
Гаева Л.Н.	80	Головизин В.С.	250
Гаевой К.Н.	80	Головина Г.Ф.	523
Гайдадин А.Н.	36	Головченко Н.Ю.	251
Гайнельянова Л.А.	310	Голосман Е.З.	177, 282
Гайтко О.М.	211	Голощапов А.Н.	287
Галаев А.Б.	206	Голубина Е.В.	88, 280
Галанов А.И.	37, 232, 233, 539	Голубь А.В.	522
Галибеов С.С.	234, 453, 581	Гольдт А.Е.	57, 505
Галимзянова Р.Ю.	497	Гольдшлегер Н.Ф.	252
Галимова Е.М.	235	Гончаров В.Б.	364
Галин Ф.З.	569	Гопин А.В.	472
Галиновский Н.А.	213, 455	Горбань О.А.	39, 502
Галиуллин А.Ф.	236	Горбань С.В.	39
Галухин А.В.	237	Горбачук В.В.	242, 281, 305, 559
Галушко Т.Б.	413	Горбачук Вл.В.	253
Галайиев И.Р.	232	Горбунов А.А.	627
Галайметдинов Ю.Г.	232, 447, 488	Горбунова Н.В.	648, 680
Ганбаева Г.Ф.	417	Горбунова Ю.Г.	33
Ганиева Р.М.	640	Гордеева К.С.	254
Ганицев М.П.	238	Горелов Ю.П.	358
Гапеев А.А.	239	Горичев И.Г.	467, 543
Гараева Г.Ф.	240	Горохов Р.В.	195
Гаркави М.С.	241	Гороховский А.В.	255
Гаркушин И.К.	322, 420	Горынин И.В.	40
Гаршев А.В.	59	Горячева И.Г.	681
Гаршина С.И.	674	Гофман И.В.	248
Гасимова Г.А.	317	Грачев В.П.	394
Гаськов А.М.	95	Грачева К.	256
Гатаулина А.Р.	397	Грачек В.И.	257, 632
Гелис В.М.	670	Гращенко Д.В.	206
Гельфонд М.Л.	105	Гребеньков А.Ж.	26
Гельчинский Б.Р.	70	Гредина И.В.	258, 370
Герасимов А.В.	242	Гременок В.Ф.	408
Герасимова Л.Г.	424	Гржегоржевский К.В.	83
Герасимов В.К.	197	Грибова Н.Ю.	631
Герашенков Д.А.	243	Григорян Г.К.	462
Герчиков А.Я.	637	Грин М.А.	192, 259, 536
Гетте И.Ф.	83	Гринёв В.С.	261
Гизатуллин Ф.Ф.	167	Гриневич А.В.	260
Гизетдинова А.Ф.	578	Гринюк Д.Ю.	549
Гилевская К.С.	38	Гришин Д.Ф.	209, 672
Гильман А.Б.	87	Гришин Н.Н.	262
Гималова Ф.А.	640	Гришина А.Д.	33, 404
Гиниятуллина Ю.Р.	656	Гродский А.С.	178
Главина Т.А.	244	Громов О.Г.	392
Гладких М.С.	148	Громов С.П.	292
Гладун В.Д.	134	Груздев М.С.	629
Глазков С.С.	245	Грузинцев А.Н.	93
Глазунова В.А.	39, 502	Грушова Е.И.	667
Глазырин А.Б.	130	Губанова Т.В.	420
Глебова Ю.А.	246	Гудилин Е.А.	100, 505
Глоба А.И.	247, 257	Гулиев А.М.	421
Глухов В.В.	221	Гулина Л.Б.	108
Гоголашвили И.Н.	312	Гуляев Р.В.	434
Годовикова Т.С.	527	Гуляева Е.С.	263
Гойхман М.Я.	248	Гуляева Т.И.	24, 381, 685

Гурба Е.В. ....	264, 278	Дроздов В.А. ....	381
Гуревич Б.И. ....	374	Дроздова И.А. ....	523, 600
Гурин А.Н. ....	355, 624	Дубкова В.И. ....	276
Гурьянов А.Н. ....	43	Дубоносов А.Д. ....	29, 651
Гусакова О.В. ....	396	Дубровский С.А. ....	588
Гусев А.В. ....	41	Дудин А.А. ....	385
Гусев Б.В. ....	42	Дьячков Е.П. ....	386
Гусейнов Ш.Л. ....	449	Дюран Е. ....	268
Гусейнова Р.А. ....	231	<b>Е</b>	
Гуськова Н.С. ....	306	Евтушенко Е.И. ....	45
Гущина Т.В. ....	366	Егорова А.Ю. ....	261
<b>Д</b>		Егорова Е.М. ....	589
Даванков В.А. ....	398	Егорова О.А. ....	467
Давитая З. ....	650	Езовитова Т.И. ....	414
Данилов В.Д. ....	529	Елагина А.В. ....	137
Данилова Е.А. ....	265	Еланёва С.И. ....	217
Данилова И.Г. ....	83	Елизарова И.Р. ....	411
Данилова Л.В. ....	616	Елисеев А.А. ....	72, 254, 639
Дашеев Д.Э. ....	266	Елисеева Е.А. ....	489
Дворянова Е.М. ....	322	Ельшев А.В. ....	277
де ла Фуенте Г.Ф. ....	622	Еменка Б.Д. ....	264, 278
Дебердеев Р.Я. ....	297	Енакиева Ю.Ю. ....	33
Десятериков Д.М. ....	267	Енютина Т.А. ....	583
Дедов А.Г. ....	338	Еременко Н.К. ....	279
Дементьева О.В. ....	606	Еремин В.Ф. ....	142
Демина П.А. ....	480	Ермаков А.Е. ....	111
Демченко А.И. ....	590	Ермаков А.И. ....	372
Демьянова Л.П. ....	268	Ермакова Г.А. ....	576
Дербишер В.Е. ....	269	Ермакова Т.А. ....	293
Дербишер Е.В. ....	269	Ермолаева Е.В. ....	349
Державинская Л.Ф. ....	629	Ерохин А.В. ....	280
Десятых И.В. ....	270	Ерусин А.А. ....	433
Джавадов М.А. ....	417	Ефимов А.В. ....	46
Джавадова З.М. ....	417	Ефимова И.Г. ....	281
Джардималиева Г.И. ....	47, 90	Ефремов В.Н. ....	282
Джеларов Ф.С. ....	588	Ефремов С.А. ....	468
Джусипбеков У.Ж. ....	478	Ефремова А.И. ....	244
Дианов Е.М. ....	32, 43, 71	Ешметьева Е.Н. ....	283
Дикусар Е.А. ....	271	<b>Ж</b>	
Дистанов В.Б. ....	337, 498	Жаренкова В.Н. ....	284
Дихтиевская Л.В. ....	272	Жарменов А.А. ....	285
Дмитриев А.С. ....	633	Жарский И.М. ....	456
Дмитриев С.Н. ....	368	Желтобрюхов В.Ф. ....	238, 422, 619
Дмитриева О.И. ....	458	Желтухин Н.К. ....	576
Дмитрук А.Ф. ....	273	Жердев А.М. ....	189
Доброхотова Ж.В. ....	65	Жигалов В.С. ....	286
Добычин М.Н. ....	681	Жигалов Д.В. ....	212
Докичев В.А. ....	154	Жигачева И.В. ....	287
Долгих В.А. ....	27	Жижченко А.Ю. ....	78
Долгополова Э.А. ....	556, 557	Жиленко М.П. ....	673
Долинская Р.М. ....	274, 563	Жильцов В.В. ....	288
Долуда В.Ю. ....	425, 603	Жиляк И.Д. ....	289
Дольникова Г.А. ....	338	Жихарева П.А. ....	78
Дормешкин О.Б. ....	275	Жоробекова Ш.Ж. ....	648
Дорожкин В.П. ....	235	Жубанов Б.А. ....	169
Драчев А.И. ....	545	Жубриков А.В. ....	428
Дресвянников А.Ф. ....	353, 499, 587	Жук Н.А. ....	151, 284, 483
Дробот Д.В. ....	44, 379, 471	Жукова Е.А. ....	290
Дрозд С.Н. ....	359, 373	Жукова Е.В. ....	117, 476, 477

Жукова С.В. ....	545	Зурабишвили Д.С. ....	312
Жуковский В.М. ....	451	Зыков Д.И. ....	401
Жумагалиева Ш.Н. ....	335, 382		
Журавков С.П. ....	37, 517	<b>И</b>	
Журавлев К.П. ....	471	Иваненко В.И. ....	313, 314, 315
Журавский Д.В. ....	141	Иванец А.И. ....	316
<b>З</b>		Иванов В.К. ....	134, 166, 317, 577
Забудьков С.Л. ....	683	Иванов И.Л. ....	649
Завора А.В. ....	444	Иванов М.Г. ....	194
Загайнов И.В. ....	291, 647	Иванов М.Я. ....	184
Загороднев В. ....	71	Иванов С.Г. ....	219
Загорулько Е.А. ....	239, 674	Иванова А.А. ....	367
Зайковский В.И. ....	24, 329, 434	Иванова Е.С. ....	318
Зайцев А.А. ....	48	Иванова И.К. ....	319
Зайцев И.С. ....	292	Иванова И.С. ....	171
Зайцев С.Ю. ....	292, 294, 585	Иванова Л.Д. ....	408
Залина С.М. ....	132	Иванова Н.А. ....	320
Запороцкова И.В. ....	293	Иванова О.С. ....	317
Запороцкова Н.П. ....	293	Иванова Т.К. ....	374
Зарипова А.З. ....	390	Ивановская М.И. ....	481
Зарудная Е.Н. ....	294	Ивашкевич О.А. ....	50, 402
Зауэр Е.А. ....	295	Ивичева С.Н. ....	54
Захаров А.Г. ....	49, 514	Игленкова М.Г. ....	321
Захаров В.И. ....	296, 602	Игнатъев С.В. ....	389
Захаров В.П. ....	297	Игнатъева Е.О. ....	322
Захарова Г.Б. ....	144	Игнатъева Л.Н. ....	300
Захарова Г.С. ....	299	Игнатъева Л.Н. ....	323
Захарова Е.К. ....	204, 298, 309	Идиатулов Р.К. ....	338
Захарова Е.Ю. ....	384	Идрисов Р.А. ....	568
Захарова М.В. ....	381	Иевлев В.М. ....	324, 325
Захарова Н.Г. ....	648	Изотов А.Д. ....	467
Захаров К.В. ....	215	Ильгач Д.М. ....	172, 326
Зверев Г.А. ....	300	Ильин Е.Г. ....	44
Зверев Г.А. ....	323	Ильина Ю.В. ....	510
Згонник П.В. ....	506	Ильичев И.С. ....	327
Зевак Е.Г. ....	552	Ильичева А.А. ....	328
Зейналов Н.Ю. ....	417	Ильяслы Т.М. ....	159
Зеленкина О.И. ....	301	Ильясов С.Г. ....	329
Земнухова Л.А. ....	302, 303	Илюхина А.В. ....	31
Земскова Л.А. ....	304	Иминова Р.С. ....	335
Зенитова Л.А. ....	236, 341, 346, 479, 625	Ирхина А.А. ....	330
Зиганшин М.А. ....	242, 281, 305, 559	Исаакян А.Р. ....	311
Зиганщина С.А. ....	281	Исакова И.В. ....	656
Зимин Ю.С. ....	306	Искаков Р. ....	551
Зинуров Д.Р. ....	307	Исляйкин М.К. ....	265
Зинуров Р.Р. ....	307	Исмаилова А.Б. ....	169
Златогорская М.К. ....	508, 509	Истомин П.В. ....	331, 332
Злотин С.Г. ....	398	Истомина Е.И. ....	332
Золотарь Р.М. ....	409	Ищенко А.А. ....	333
Золотов А.В. ....	308	Ищенко Н.Я. ....	421
Золотов В.А. ....	308		
Зорина Г.И. ....	395	<b>К</b>	
Зотов С.Б. ....	618	Каблов В.Ф. ....	249, 334, 339, 518, 520, 522
Зотов Ю.Л. ....	204, 298, 309	Кадыкова Ю.А. ....	150
Зубавичус Я.В. ....	475	Кадырова Ю.М. ....	636
Зуев А.Ю. ....	649	Казаков М.О. ....	24
Зуев М.Г. ....	310	Казаков А.А. ....	216
Зудумян Н.О. ....	311	Казаков Ю.М. ....	234, 453
		<u>Казакова В.М.</u> ....	288

Казангапова М.К. ....	468	Князева Л. Г. ....	344
Казанцев И.В. ....	329	Ковалев В.В. ....	345
Казин П.Е. ....	51, 214, 399, 622	Ковалевская И.В. ....	346
Казуров А.В. ....	20, 323	Коваленко В.И. ....	242
Кайдалова Т.А. ....	304	Коваленко К.С. ....	418
Кайралалова Г.Ж. ....	335	Коваленко Л.В. ....	347
Калачева А.А. ....	152	Коваленко О.В. ....	170, 171
Калашникова И.П. ....	252	Коварский А.Л. ....	208, 588
Калентьев В.К. ....	440	Ковшун А.А. ....	302
Калинников В.Т. ....	52, 262, 571, 592	Коган Б.Я. ....	472
Калиновская И.В. ....	78	Кодолов В.И. ....	615, 645
Калмыков А.Г. ....	336, 388	Кожевников В.Л. ....	64
Каменская Т.Н. ....	191	Кожевникова Т.В. ....	348
Каминский В.А. ....	168, 383	Козицына Н.Ю. ....	65
Канашевич Д.А. ....	111	Козлов А.С. ....	446
Каплан А.М. ....	53	Козлов Н.А. ....	349
Каплунов М.Г. ....	469	Козлов Н.Г. ....	271
Карасева Э.М. ....	21	Козлова Н.В. ....	359
Карасева Е.Н. ....	567	Козлова О.В. ....	518
Карачаков Д.М. ....	539	Койфман О.И. ....	60
Каргин Ю.Ф. ....	50, 54	Колганов И.М. ....	152
Карманов В.И. ....	629	Колесник И.В. ....	254
Карпов М.И. ....	61	Колесников А.Б. ....	303
Карпова Е.А. ....	616	Колесников А.Н. ....	597
Касатикова С. В. ....	337	Колесов С.В. ....	155, 167, 678
Касаткина Т.Б. ....	195	Колкер А.М. ....	190
Каспарова М.А. ....	531	Коловертнов Д.В. ....	165
Кашинская А.В. ....	282	Колоскова О.О. ....	350, 503
Кашеева П.Б. ....	338	Колосов В.Н. ....	352
Квасников М.Ю. ....	55	Колосов В.Ю. ....	351
Квасюк А.В. ....	184	Колпаков М.Е. ....	353
Квачева Л.Д. ....	461	Комаревич В.Г. ....	276
Квашнина А.С. ....	544	Комаров П.В. ....	495
Квирквелия Б. ....	650	Комарь В.В. ....	354
Кейбал Н.А. ....	249, 339	Комиссаров Г.Г. ....	461
Кекелидзе Д. ....	650	Комлев В.С. ....	355, 624
Кекелидзе Н. ....	650	Комова М.Г. ....	377
Келбалиев Г.И. ....	340	Кондрашова Н.Б. ....	553
Кечекьян А.С. ....	87	Коновалов А.И. ....	237
Кибис Л.С. ....	665	Коновалова Н.А. ....	258
Киенская К.И. ....	388, 452, 684	Коновалова Н.П. ....	109
Ким Д.К. ....	345	Коновалова Т.В. ....	356
Кимельблат В.И. ....	221	Конон М.Ю. ....	600
Киреева Н.В. ....	386	Коноплева Н.С. ....	349
Кирик Н.П. ....	584	Константинова Т.Е. ....	39, 502
Кирюхин Д.П. ....	56	Конюхова Е.В. ....	185
Киселев А.А. ....	260	Конюшенко В. П. ....	357
Киселева Т.П. ....	535, 578	Коняева М.Б. ....	207
Кисель М.А. ....	133, 142	Копилевич В.А. ....	289
Кистерев Э.В. ....	197	Копица Г.П. ....	317
Кичигина Г.А. ....	56	Копков В.К. ....	473
Кияненко Е.А. ....	341	Коптелов А.А. ....	96
Климашина Е.С. ....	343	Копылов В.М. ....	363
Климонский С.О. ....	57	Копылова Е.В. ....	445
Клиншпонт Э.Р. ....	152	Коренев С.В. ....	66
Клюев М.В. ....	58, 412	Корепанов В.И. ....	565
Кнорре Д.Г. ....	527	Коржов В.П. ....	61
Кнотько А.В. ....	59	Корнев С.А. ....	573
Княжева О.А. ....	685	Корнев Я.И. ....	37
Князев А.А. ....	447	Корнеев В.П. ....	347

Корнеев Д.В. ....	23	Крыжовец О.С. ....	379
Корнейков Р.И. ....	314	Крюков А.В. ....	380
Корниенко П.В. ....	358	Кряжев Ю.Г. ....	143, 381, 586
Корниенко Т.С. ....	239	Кряжков И.И. ....	355
Коробко А.П. ....	185, 359, 373	Ксандопуло Г.И. ....	162, 251
Коробко Е.А. ....	138	Кудайбергенова Б.М. ....	382
Коровкина Н.Ф. ....	153, 408	Кудашев С.В. ....	475
Королев В.В. ....	49	Кудрявцева И.В. ....	608
Королев К.А. ....	193	Кудряшов А.Е. ....	67, 89
Королева Л.М. ....	360	Кужаева А.А. ....	506
Коротав В.Ю. ....	83	Кужир П.П. ....	402
Коскин А.П. ....	361	Кузнецов А.А. ....	87, 168, 383
Кособудский И.Д. ....	255	Кузнецов А.Н. ....	384
Костанян А.Е. ....	362	Кузнецов П.В. ....	385
Кострюков В.Ф. ....	348	Кузнецов С.Л. ....	386
Кострюкова Ю. В. ....	174	Кузнецова А.О. ....	372
Костылева Е.И. ....	363	Кузнецова М.Г. ....	675, 676
Костюченко А.В. ....	324, 325	Кузнецова О.Ю. ....	387
Котиков Д.А. ....	481	Кузнецова Т.М. ....	675, 676
Котолевич Ю.С. ....	364, 434	Кузовкова А.А. ....	388
Кохановская О.А. ....	365	Кузьменко Н.Е. ....	88
Кохановский Л.В. ....	378	Кузьмина Г.Н. ....	84, 308
Кочервинский В.В. ....	63	Кузьмина Н.П. ....	561
Кочетыгов А.Л. ....	184	Кузьмина Р.И. ....	389
Кочкина Н.Е. ....	366	Кузьмичёв А.К. ....	96
Кочнев С.В. ....	656	Кузьмичева Г.М. ....	356, 480
Кочнов А.Б. ....	174	Куклин А. ....	163
Кочубей Д.И. ....	434, 580, 665	Куковинец О.С. ....	130, 154, 390
Кошель Г.Н. ....	367	Кукушкин В.Ю. ....	210
Кошкарбаева Ш.Т. ....	464	Кулагин Б.П. ....	109
Кошкодаев Д.С. ....	399	Кулакова И.И. ....	68
Кравец Л.И. ....	368	Куликовская В.И. ....	391
Кравченко О.В. ....	31	Кулинич Н.В. ....	354
Крайденко Р.И. ....	369	Кульметьева В.Б. ....	511
Крайкин В.А. ....	167	Кульчин Ю.Н. ....	78
Крамаренко Е.Ю. ....	598	Кулхохин С.А. ....	258, 370
Красавина Е.П. ....	258, 370	Кумеева Т.Ю. ....	56
Красавцев Б.Е. ....	635	Куншина Г.Б. ....	392
Красиков А.В. ....	283, 371	Курбанова Н.И. ....	393
Красникова С.С. ....	469	Курбанова Э.Д. ....	34
Краснов А.П. ....	475	Курбаткин И.И. ....	67
Краснов В.В. ....	663	Курбаткина В.В. ....	48, 405, 542
Краснов М.И. ....	389	Курбатов Р.В. ....	601
Краснощёков А.В. ....	372	Курбатова С.В. ....	515
Крашенинников С.В. ....	185, 359, 373	Курганова Е.А. ....	367
Кременецкая И.П. ....	374	Курилин А.С. ....	402
Кремлёва Ю.А. ....	375	Курочкин С.А. ....	394
Кривенко Т.В. ....	33, 404	Курунина Г.М. ....	395
Кривецкий В.В. ....	95	Курчатов И.М. ....	380
Кривилев М.Д. ....	537	Курявый В.Г. ....	300, 323
Кривобородов Ю.Р. ....	201	Кустов А.В. ....	396
Кривцов И.В. ....	131, 376	Кутепов Б.И. ....	612
Кривцова Н.С. ....	212, 675, 676	Кутинова Н.Б. ....	212, 675, 676
Круглова М.А. ....	177	Кутонова К.В. ....	512
Крупина А.С. ....	447	Кутырев Г.А. ....	397
Крутько В.А. ....	377	Кутырева М.П. ....	397
Крутько Н.П. ....	276, 378, 272	Куцев С.В. ....	50, 328, 647
Крутько Э.Т. ....	247, 257	Куцов А.Н. ....	520
Крушевский Г.А. ....	541	Кучин А.В. ....	155, 574, 621, 637
Крыжовец О.С. ....	44	Кучуров И.В. ....	398

Кушнир С.В. ....	51	Локшин Э.П. ....	313, 314, 315, 392, 410, 411
Кушнир С.Е. ....	399	Ломидзе М.О. ....	312
Кушнярева Т.В. ....	453	Ломова Т.Н. ....	412
Куц П.П. ....	56	Ломовская Н.Ю. ....	413
Кыдралиева К.А. ....	448, 648, 680	Ломовской В.А. ....	402, 413
<b>Л</b>		Лореция Н.Л. ....	248
Лабрюгере К. ....	268	Лорян В.Э. ....	76
Лавренов А.В. ....	528	Лоскутов А.И. ....	516
Лавренова Л.Г. ....	69, 409	Лузянин К.В. ....	210
Лагусева Е.И. ....	400	Лукашин А.В. ....	72, 254, 639
Лагутина М.А. ....	588	Луконин В.П. ....	358
Лакина Н.В. ....	425	Лукьянов Б.С. ....	458
Ланин С.Н. ....	88	Лулева Н.К. ....	414
Лановецкий С.В. ....	401	Лунин В.В. ....	552
Лапаев Д.В. ....	447	Луцкая М.Р. ....	644
Лапин С.В. ....	519	Луцкий В.И. ....	415
Лапкина Л.А. ....	33	Лымарь А.А. ....	131, 416
Лапко К.Н. ....	402	Лыпенко Д.А. ....	476
Ларин Д.Н. ....	534	Лысенков А.Н. ....	54
Ларионов Л.П. ....	310	Лысова И.В. ....	498
Ларионова И.С. ....	403	Любимов С.Е. ....	398
Ларюшкин А.С. ....	33, 404	Любимова Т.Б. ....	669
Латыпова Д.Р. ....	154	Люсова Л. Р. ....	572
Лахтин В.Г. ....	196	<b>М</b>	
Лебедева Е.Н. ....	471, 516	Магдалинова Н.А. ....	58
Лебедева И.И. ....	553	Магеррамов А.М. ....	417
Лебединский Ю.Ю. ....	63	Мажуга А.Г. ....	88
Лев О. ....	428, 439	Мазилин И.В. ....	44
Левакова И.В. ....	359, 373	Мазина Л.А. ....	465
Левашов А.С. ....	195	Майоров В.Г. ....	473
Левашов Е.А. ....	48, 67, 89, 405, 542, 596	Майоров Д.В. ....	215, 296
Левецкий И.А. ....	406	Макаренко С.В. ....	418
Левченко Л.М. ....	250, 407, 550	Макарова М.А. ....	107
Леденёв С.М. ....	436, 611	Маковой З.И. ....	93
Ленников В.В. ....	622	Маковецкий К.Л. ....	507
Леонидов И.А. ....	64	Максименко С.А. ....	402
Леонова В.Б. ....	208	Максимов А.И. ....	419
Леонтьев В.Г. ....	408	Максимов В.И. ....	294
Леонтьев Л.И. ....	70	Максимова Ю.А. ....	529
Леонтьева Н.Н. ....	24, 599	Малашин С.И. ....	449
Лесишина Ю.О. ....	273	Малеева А.В. ....	209
Лесникович А.И. ....	402	Малыгин А.А. ....	74, 662
Лесничая В.А. ....	668	Мальшин В.М. ....	225
Ликумович А.Г. ....	186, 200, 307, 432, 679	Мальшова Е.И. ....	420
Лидер Е.В. ....	409	Мальшова И.П. ....	176
Липунов И.Н. ....	430	Мальцев Е.И. ....	476
Липунова Г.Н. ....	430, 614	Малюкова Е.Б. ....	197
Лисичкин Г.В. ....	68, 561, 673	Мамедов Б.А. ....	421
Литвинова И.С. ....	153	Мамедов М.М. ....	421
Лихолобов В.А. ....	24, 381, 526, 527, 528, 599	Мамедова У.А. ....	139
Личкова Н.В. ....	71	Манакова Н.К. ....	602
Лишевич И.В. ....	173	Мансуров З.А. ....	79
Лобакова Е.С. ....	338	Маргыннов П.О. ....	449
Лобанов А.В. ....	138	Маргыннова Н.А. ....	83
Лобанова Г.Л. ....	37	Марышев А.Ю. ....	422
Логунова М.А. ....	345	Марышева М.А. ....	238, 422
Лоза В.В. ....	227	Маслобоева С.М. ....	423
Локтева Е.С. ....	280	Маслова М.В. ....	424

Мастюкова Т.В. ....	674	Михайлова Д.А. ....	463
Матвеев А.А. ....	96	Михайлова Л.Р. ....	441
Матвеева В.Г. ....	207, 230, 425	Михайлова О.А. ....	493
Матвеева О.А. ....	327	Михайловская З.А. ....	442, 451
Матруччик Ю.В. ....	426	Михаленко И.И. ....	524
Махов В.Н. ....	211	Михалицын А.А. ....	443
Махова Н.И. ....	427	Михаловский И.С. ....	444
Махрова Н.В. ....	594	Михальчук А.Л. ....	133
Мацынин А.А. ....	286	Михлин Ю.Л. ....	97
Машадиева Л.Ф. ....	159	Мишаков И.В. ....	23, 290, 301, 361, 460
Мёбнус Д. ....	292	Миццихина Е.А. ....	445
Медведев А.Г. ....	428	Могнонов Д.М. ....	446, 644
Медведев В.П. ....	422	Моисеев И.И. ....	65
Медведева К.А. ....	429	Молоков П.Б. ....	550
Медведева Н.А. ....	678	Молостова Е.Ю. ....	447
Медведева С.Ю. ....	83	Молчанов Е.С. ....	448
Медиченко С.В. ....	378	Монин Е.А. ....	449
Медков М.А. ....	595	Мордвинова Л.Е. ....	450
Медников Е.В. ....	264, 278, 538	Морева И.Ю. ....	45
Мезенцева Н.В. ....	552	Морозов А.В. ....	303
Меледин А.А. ....	59	Морозова М.В. ....	451
Меленчук Т.В. ....	265	Морозова Т.В. ....	303
Мелёшина М.В. ....	253	Москвичев Ю.А. ....	431
Мелешко Т.К. ....	172, 326	Мостовая О.А. ....	237, 253
Мелихов И.В. ....	75	Мостовая У.Л. ....	452, 684
Мелкозеров С.А. ....	430	Мотина А.В. ....	602
Мельник Л.В. ....	431	Моторина Е. В. ....	412
Мельчаева О.К. ....	241	Мофа Н.Н. ....	79, 135
Мержанов А.Г. ....	76	Мохова Д.Д. ....	437
Мешалкин В.П. ....	206	Мубаракшин Р.Р. ....	453
Мешечкина А.Е. ....	431	Мударисова Р.Х. ....	390, 454
Мизеровский Л.Н. ....	228, 514	Музафаров А.М. ....	590
Мизина Л.В. ....	258, 370	Муздубаева А. ....	551
Мизинцева М.Ф. ....	360	Муравский А.А. ....	455
Микаилова Г.Р. ....	231	Мурадова Г.В. ....	159
Милованова Л. ....	650	Мурадян В.Е. ....	244
Милейко С.Т. ....	77	Мурашкевич А.Н. ....	456
Милёхин Ю.М. ....	96, 359, 373	Мустафаева Ч.А. ....	457
Милинчук В.К. ....	664	Мустафин А.Г. ....	229
Милославский Д.Г. ....	432	Муханов Е.Л. ....	458
Милютин В.В. ....	670	Мырзалиева С.К. ....	285
Минакова Т.С. ....	433	Мягков В.Г. ....	286, 459
Миначева Л.Х. ....	171	Мякшишева М.С. ....	460
Мингалеев Н.З. ....	236		
Минкевич Т.С. ....	276	<b>Н</b>	
Минкин В.И. ....	29	Навроцкий А.В. ....	193
Минниязова Р.Т. ....	637	Навроцкий В.А. ....	36
Мирзоева М.Р. ....	231	Нагиев Т.М. ....	457
Мироненко О.О. ....	434, 580, 665	Наговицын И.А. ....	461
Миронов А.Ф. ....	192, 259, 435, 536	Надарян А.Г. ....	462
Миронов В.Ф. ....	660	Надуткин А.В. ....	331, 332
Мирочник А.Г. ....	78	Назаралиев Х.Г. ....	421
Мирошникова Д.А. ....	436	Назаров В.В. ....	336, 388, 427, 452, 684
Мирошниченко А.В. ....	437	Намсараева Т.В. ....	463
Мирошниченко М.Н. ....	352	Напольский К.С. ....	72
Миттова И.Я. ....	348, 438, 579	Натъкан А.А. ....	480
Мифтахов М.С. ....	227, 320, 640, 682	Наумкин А.В. ....	475
Михайленко Н.Ю. ....	558	Наумкина Н.И. ....	440
Михайлов А.А. ....	439	Наумов А.К. ....	568
Михайлов О.В. ....	440	Наумова Ю.А. ....	572

Наурызбаев М.К.	468	Овсянникова Е.В.	252
Наурызова С.З.	464	Овченкова Е. Н.	412
Нафикова Р.Ф.	36, 465	Овчинников М.М.	109, 495
Нгуен Д.А.	594	Оганесян А.А.	462
Нгуен Динь Туиен	570	Огарков А.И.	482
Невидимов А.В.	466	Огнева Н.В.	483
Невская Е.Ю.	467	Огурцов К.А.	433
Некрасов А.А.	33	Ожогин И.В.	458
Некрасова В.В.	338	Озерин А.Н.	82
Некрасова Т.Н.	248	Окулов К.В.	484
Нерозин Н.А.	566	Олефир А.И.	521
Нефедов С.Е.	65	Олонцев В.Ф.	485
Нехорошев В.П.	80	Ольховик В.К.	213, 455, 501
Нехорошев С.В.	80	Ольхович М.В.	486, 661
Нечипуренко С.В.	468	Омарова Е.О.	338
Нечуговский А.И.	177	Ордина Е.В.	138
Нигматуллина А.И.	223	Орлов А.П.	487
Низамиев И.Р.	660	Орлов В.М.	352
Низамов И.С.	397	Орлова Л.А.	558
Низовский А.И.	364	Осипов Г.А.	331
Никитенко С.Л.	469	Осипов Н.Н.	58
Никитин Л.Н.	46	Осипова В.В.	488
Никитина С.А.	470	Осипчик В.С.	138
Никитюк Т.В.	255	Осмоловская Л.Ю.	257
Никифоров В.А.	400	Остаева Г.Ю.	489
Никишина Е.Е.	471	Остроглазов Е.С.	183
Николаев А.И.	52, 473	Остроушко А.А.	83
Николаев А.Л.	472	Отюская Д.С.	388
Николаев С.А.	88	Охотина Н.А.	223
Николаевич В.А.	142	Охримчук А.Г.	71
Николаевский А.Н.	631	Ощепкова Т.Е.	629
Николаенко И.В.	496	Павлов В.В.	149
Николайчук А.Н.	474	Павлова А.В.	490
Николашин С.В.	626	Павлова В.А.	436
Никольский В.Г.	53	Павлова И.Н.	612
Никонорова Н.И.	46	Павлова Н.Н.	491, 655
Никошвили Л.Ж.	207	Павлова Э.Т.	655
Нистратов А.В.	475, 525	Падохин В.А.	366
Нишиде Х.	193	Пай З.П.	620
Новаков И. А.	174, 193, 475, 525	Пакалова Е.В.	492
Новиков А.В.	89	Палатников В.Н.	423
Новиков Д.В.	539	Палатников М.Н.	571, 592
Новопольцева О.М.	520	Паллари А.	558
Новоторцев В.М.	428, 439	Панкова М.В.	493
Новрузова Ф.А.	140	Панкратов Е.А.	400
Носков А.С.	361	Панов С.Ю.	494
Носова Г.И.	117, 476, 477	Панов Ю.Т.	484, 494, 540
Носова Э.В.	614	Панчехин В.А.	508, 509
Носолев И.К.	502	Папина К.В.	230
Нуракышев А.	156	Паписов И.М.	489
Нурғалиева Г.О.	478	Папко Л.Ф.	406
Нурмухаметова А.Н.	479	Паренаго О.П.	84, 103, 308
Нуруллаева Д.Р.	421	Пастухов Э.А.	85
<b>О</b>		Патракеев М.В.	64
Оболенская Л.Н.	480	Патрушева Т.Н.	91, 583
Образцова И.И.	279	Пахомов П.М.	109, 495
Овдиенко Е.Н.	269	Пацера Е.И.	405, 542
Оводок Е.А.	481	Пашкина М. Н.	528
Овсенко Л.В.	378	Пельц А.А.	496
		Пенькова О.И.	328

Первов В.С.	86	Попов Ю.В.	264, 278, 436, 508, 509, 538, 611, 620
Первова И.Г.	430	Попова Т.В.	510, 671
Первухина М.С.	283, 371	Попова Э.А.	85
Перевертайло Н.Г.	338	Порозова С.Е.	511
Перепелицина Е.О.	394	Посохова О.М.	535, 578
Пересыпкина Е.В.	409	Постников П.С.	512
Перлович Г.Л.	222, 486, 661	Постнова И.В.	513
Перминова И.В.	505	Потапов Е.Э.	654
Перов Н.С.	383	Поткин В.И.	271, 409
Перова М.С.	497	Потококов Н.А.	626
Перфильев А.В.	148	Походина Т.А.	354
Пестов С.М.	136, 256, 575	Почивалов К.В.	228, 514
Петракова О.В.	44	Прижимов А.С.	324
Петракова О.В.	379	Приходченко П.В.	428, 439
Петренко Т.В.	111	Прокопов С.В.	515
Петров А.К.	446	Прокопчук Н.М.	289
Петров Н.Н.	195	Прокофьева А.В.	83
Петров С.А.	498	Прокудина Н.А.	480
Петрова Е.В.	499	Пророкова Н.П.	56
Петрова С.А.	442, 451	Провирин И.П.	329
Петровская Л.И.	414	Просина И.М.	583
Петровская Т.С.	500	Проскурина Е.М.	516
Петухов Д.И.	254	Прохорова Т.Ю.	352
Петухова Т.В.	138	Прошин А.Н.	222
Петушок В.Г.	501	Прудников И.С.	182
Петьков В.И.	677	Пуртов И.О.	509
Печищева Н.В.	224	Пустовалов А.В.	517
Пешнев Б.В.	630	Пустовгар Е.А.	59
Пещерова Н.А.	502	Путляев В.И.	59, 92, 343
Пилипенко Г.П.	577	Пучков А.Ф.	518, 519, 520, 521, 522
Пиманова Е.В.	503	Пшенко О.А.	523, 600
Пирогова Л.Н.	177	Пыжонкова В.В.	246
Писарев С.А.	291	Пылинина А.И.	524
Пискарев М.С.	87	Пыльников Д.В.	525
Пискунов А.В.	209	Пьянова Л.Г.	526, 527, 528
Пичугина Д.А.	88	Пятов И.С.	529
Платонова Ю.А.	144	Пятова Е.Н.	171
Погожев Ю.С.	67, 89		
Подвальная Н.В.	299		
Подешво И.В.	248	<b>Р</b>	
Подзорова А.С.	504	Рабинович О.С.	26
Подзорова Л.И.	328	Работкина М.А.	530
Пойлов В.З.	401	Рабочевский Е.В.	584
Покидько Б.В.	356	Радченко К.Д.	436
Поливанов А.Н.	544, 545	Радченко Ф.С.	502
Поликарпов Д.И.	293	Раздьяконова Г.И.	365
Полищук С.А.	300	Разумов В.Ф.	466, 591
Полунин К.Е.	220	Ральченко В.Г.	596
Полунина И.А.	220	Рамазанов А.Ш.	531
Полухин В.А.	34	Рамш С.М.	532
Поляков А.Ю.	505	Ратько А.И.	316
Помбейру А.Ж.Л.	210	Рахимов А.И.	205, 238, 422, 437
Помогайло А.Д.	47, 90	Рахимова Н.А.	238, 422, 475
Пономарев В.И.	70	Рахимова О.В.	175, 653
Пономарева И.А.	617	Рахматуллин А.И.	234
Пономарёва М.А.	506	Рахматуллина А.П.	432, 654
Попенко В.И.	445	Ребров А.В.	533
Попков О.В.	681	Ревенко В.В.	195
Попов А.В.	91, 377	Ревяко М.М.	534
Попов Д.С.	507	Редькин А.Н.	93, 565

Резниченко И.Д.	535, 578	Сайкова С.В.	97
Резниченко С.В.	246	Сакович Г.В.	329
Ремпель А.А.	94	Саланов А.Н.	24
Решетников Р.И.	536	Салиева З.Т.	554
Решетников С.М.	537	Салиева К.Т.	554
Решетов В.А.	321, 474	Салимов З.С.	555
Рзаев Р.А.	421	Салманов Дж.С.	457
Рогачев А.С.	405	Сальникова Е.И.	141
Рогачева Е.В.	538	Самоделкин Е.А.	199
Родина А.А.	321	Самойлов А.М.	556, 557
Рожкова О.В.	228	Самойлов М.В.	444
Рожнова А.Д.	562	Самохин А.В.	153, 573
Роздяловская Т.А.	658	Самохин А.В.	113
Розенфельд М.А.	208	Самсония Ш.А.	312
Ролдугин В.И.	220	Самсонова З.П.	506
Ромадёнкина С.Б.	474	Сапранькова Н.П.	667
Романенко С.В.	539	Сапрыкин Ф.Е.	37
Романов С.В.	540	Сараева И.В.	531
Романова И.П.	660	Саргсян А.С.	173
Ромашкин С.В.	541	Саркисов П.Д.	558
Рубежанская А.П.	611	Сарыджанов А.А.	139
Рудаков О.Б.	245	Сатаев М.С.	464
Рудой В.М.	606	Саунин Е.И.	413
Румер И.А.	258	Саутина Н.В.	187
Румянцев Е.В.	609	Сафарова А.Б.	637
Румянцева М.Н.	95	Сафина Г.Д.	559
Румянцева Ю.Б.	367	Сафиуллина Т.Р.	346
Рупасов С.И.	48, 542	Сафонова Е.А.	102
Русаков С.Л.	449	Сафонова Л.П.	560
Русакова С.М.	543	Сафронихин А.В.	561
Русских О.В.	83	Сафронов А.П.	83
Рыбина Г.В.	431	Сафронов С.А.	562
Рыбинская А.А.	301	Сафронова Т.В.	92
Рыбкина Т.И.	363	Сахаров С.Г.	482
Рыжова О.Г.	544, 545	Сахаутдинов И.М.	569
Рябенко Е.А.	626	Свидерская Т.Д.	274, 563
Рябков Ю.И.	546, 574	Свиридова Е.А.	674
Рябчун А.В.	547	Свитич Д.Ю.	512
Рязанцева Е.А.	548	Себякин Ю.Л.	188, 350, 503, 530
Рящин О.Н.	458	Севастьянов В.Г.	98, 206
<b>С</b>		Севастьянова Л.Г.	31
Сабиров Р.К.	223	Севастьянова Ю.В.	564
Савельев В.В.	33, 404	Седакова Т.В.	78
Савельев Д.В.	549	Седанова А.В.	526, 527, 528
Савельева Г.Г.	599, 685	Седловец Д.М.	565
Савин В.И.	608	Седова Э.А.	167
Савина А.Л.	151	Седьшев П.В.	402
Савинкина Е.В.	480	Сендов Н.М.	393
Савченко Д.А.	289	Секушин Н.А.	546
Сагдуллаев Ш.Ш.	555	Селезнева Н.К.	682
Сагидуллин А.К.	550	Селиванов Е.Н.	70
Садовничий Д.Н.	96	Селиванова Н.М.	232
Садуакасова А.	551	Семакова Е.А.	666
Садыков Б.С.	135	Семенов А.П.	100, 266
Садыков В.А.	552	Семенов С.Л.	99
Саенко Е.В.	553	Семенова А.А.	100, 566
Сажников В.А.	78	Семенова А.В.	207
Сазонов С.К.	292	Семенова Г.К.	383
Сазонова Е.А.	485	Семов М.П.	175
		Сеничев В.Ю.	107

Сенчихин И.Н. ....	220	Соловьёв А.В. ....	296
Сеньков Г.М. ....	570	Соловьёв Л.А. ....	493
Сербин А.В. ....	567	Соловьёва Д.О. ....	585
Сергеев И.В. ....	20	Соловьёва Н.Д. ....	663
Сергеева Н.А. ....	569	Солодовников С.Ф. ....	636, 655
Сергеева С.Н. ....	604	Солодовникова З.А. ....	636, 655
Сергиенко В.И. ....	304	Солодовниченко В.С. ....	143, 586
Середа В.В. ....	649	Соломатников А.Н. ....	396
Серенко О.А. ....	356	Сопин В. ....	163
Серова В.Н. ....	568	Соркина Т.А. ....	505
Сиваев И.Б. ....	192	Сорокина И.Д. ....	587
Сивкова О.Д. ....	138	Сорокина О.Н. ....	208, 588
Сигаев В.Н. ....	558	Сосенкова Л.С. ....	589
Сидоренко А.Ю. ....	570	Сосков Ф.В. ....	590
Сидоренко Д.А. ....	48	Соснов Е.А. ....	662
Сидоров Д.В. ....	212, 675	Спивакова Л.Н. ....	318
Сидоров Д.В. ....	676	Спиридонова М.П. ....	522
Сидоров Н.В. ....	571, 592	Спиридонова Р.Р. ....	240
Силантьев М.А. ....	394	Спирин М.Г. ....	591
Силантьева Е.А. ....	246	Спицын Б.В. ....	549
Сименюк Г.Ю. ....	279	Среднев С.С. ....	431
Симонов Е.Ф. ....	75	Старанникова Л.Е. ....	196
Симонов-Емельянов И.Д. ....	572	Стародуб О.Р. ....	592
Синайский М.А. ....	573	Старостенко Н.Ф. ....	593
Синегрибова О.А. ....	659	Старостина И.А. ....	594
Синицкий А.С. ....	57	Стеблевская Н.И. ....	595
Синякина С.А. ....	39	Степаненко Е.В. ....	596
Синяшин О.Г. ....	660	Степанов В.М. ....	597
Сирадзе Б.А. ....	557	Степанов Г.В. ....	598
Ситников П.А. ....	546, 574, 621	Степанова Л.Б. ....	465
Ситников С.А. ....	680	Степанова Л.Н. ....	599
Скавыш И.А. ....	575	Степченков Д.В. ....	566
Скачилова С.Я. ....	576	Стойков И.И. ....	237, 253
Скиба Г.С. ....	296	Столяр С.В. ....	523, 600
Скогарева Л.С. ....	577	Столярова В.Л. ....	104
Скорик Н.А. ....	549	Стонкус О.А. ....	434
Скорникова С.А. ....	535, 578	Стороженко П.А. ....	212, 449, 545, 598, 590, 675, 676
Скудин В.В. ....	427	Стоянов О.В. ....	594
Сладкевич С. ....	439	Стрекалов И.М. ....	310
Сладкопевцев Б.В. ....	579	Стрельников А.И. ....	396
Слободинюк А.И. ....	107	Стрельцов И.А. ....	290
Смирнов Н.Н. ....	117, 477	Струихина Н.О. ....	434
Смирнов Ю.Н. ....	244, 668	Субаняков А.К. ....	601
Смирнова Е.В. ....	367	Суворова О.В. ....	602
Смирнова К.А. ....	44	Судьин В.В. ....	59
Смирнова Н.С. ....	434, 580, 665	Сулейманов Г.З. ....	340
Смирнова Н.А. ....	102	Сульман М.Г. ....	425, 230
Смирнова О.В. ....	453, 581	Сульман Э.М. ....	207, 425, 603
Смирнягина Н.Н. ....	266, 582	Сумец М.П. ....	325
Смоляков Б.С. ....	550	Сун Миньянь ....	532
Смышлов Р.Ю. ....	248, 476	Сургутская Н.С. ....	512
Снежко Н.Ю. ....	91, 583	Суровцева Э.А. ....	431
Сова С.Б. ....	177	Суханова Т.Е. ....	105
Созонова Т.Г. ....	584	Сухих А.С. ....	385
Сокол М.Я. ....	112	Сыңоров Ю.В. ....	556
Соколов В.Г. ....	191	Сыса О.К. ....	45
Соколов М.Н. ....	211	Сысоева М.А. ....	387, 470
Солдатов А.П. ....	103	Сычев М.М. ....	433
Солнцев К.А. ....	482, 657	Сычев Н.В. ....	619
Соловская Н.А. ....	117, 477		

<b>Т</b>		
Тавакалян Н.Б.	604	
Тадевосян А.О.	604	
Такахаша К.	193	
Тамеев А.Р.	605	
Тамм Л.А.	616	
Тананаев И.Г.	106	
Тарасевич В.А.	444	
Тарасов А.В.	484	
Тарасова А.В.	390	
Тареева О.А.	410, 411	
Татарина Э.С.	656	
Тедорадзе М.Г.	605	
Тейксейра Ж.	163	
Телин А.Г.	154	
Терехин В.В.	606	
Терехин Д.В.	84	
Терехов А.А.	607	
Терешатов В.В.	107	
Терещенко А.В.	608	
Терзян А.М.	311	
Тесакова Г.М.	282	
Тимин А.С.	609	
Тимофеев И.А.	545	
Тимофеев П.А.	545	
Тимофеева В.А.	409	
Типишова А.Е.	492	
Титов Д.Н.	480	
Титова Е.Н.	610	
Титова Л.В.	378	
Тихонов А.П.	146, 147	
Тлегенов Р.Т.	271	
Токмачёва Н.Ю.	611	
Токтасынов С.К.	156	
Толстой В.П.	108	
Томина Е.В.	579	
Томсон А.Э.	652	
Тонкушина М.О.	83	
Торлопов М.А.	621	
Торосян С.А.	640	
Травкина О.С.	612	
Трапаидзе М.В.	312	
Трашахова Т.В.	614	
Трессо А.	268	
Третьяков Ю. Д.	51, 57, 59, 72, 92, 100, 116, 166, 211, 317, 343, 399, 622, 639	
Третьяченко Е.В.	255	
Трефилова Л.Н.	57	
Трещалина Е.М.	472	
Тринеева В.В.	615	
Трипольская Т.А.	129, 428, 439, 577	
Тришин Ю.Г.	616	
Тростин В.Н.	396	
Трофимчук Е.С.	46	
Трохин В.Е.	216	
Трошина В.А.	177	
Трубин С.В.	250	
Трусов Л.А.	51, 622	
Трусова Е.А.	291, 647	
Трусова М.Е.	512	
Трутнев Н.С.	647	
Трухина О.Н.	265	
Трыков Ю.П.	617, 666	
Тужиков М.О.	618	
Тужиков О.И.	618, 619	
Тужиков О.О.	619	
Тузинов А.В.	142	
Тульская Е.В.	585	
Туляков Н.Ю.	516	
Туров Ю.П.	80	
Тускаев В.А.	581	
Тучапская Д.П.	620	
Тюлегенов М.	156	
Тюленцева Л.Е.	137	
<b>У</b>		
Удоратина Е.В.	621	
Уймин М.А.	111	
Улахович Н.А.	397	
Ульянов А.В.	220	
Ульянова Т.М.	378	
Умерзакова М.Б.	169	
Урядов В.Г.	679	
Ускач Я.Л.	436, 611	
Усович О.В.	622	
Усолкин А.Н.	170	
Усталова Т.В.	623	
Устинов А.Ю.	300, 323	
Устинова К.С.	174	
Устюгов В.С.	614	
<b>Ф</b>		
Фадеев А.А.	573	
Фадеев М.А.	109	
Фадеева И.В.	355	
Фадеева И.В.	624	
Фадеева Ю.А.	560	
Фазылова Д.И.	625	
Файвусович А.С.	42	
Фариборз А. Зороуфи	340	
Фармаковский Б.В.	199	
Фаткуллин Р.Н.	465	
Федоренко Е.В.	78	
Федорищева Г.А.	303	
Фёдоров А.А.	627	
Федоров А.А.	658	
Федоров Б.С.	109	
Федоров В.А.	626	
Федорова А.В.	628	
Федорова И.В.	560	
Федорова О.В.	456	
Федорова О.М.	164	
Федорова Ю.С.	385	
Федосеев М.С.	629	
Федотов Ю.А.	484	
Федушак Т.А.	111	
Федяева О.Н.	112	
Фетисов Г.П.	680	
Филатов Ю. Н.	572	
Филимонов А.П.	433	

Филимонов А.С. ....	630	Худайбергенов Б. ....	551
Филимонов В.Д. ....	512	Худайбергенова Б.М. ....	648
Филиппенко Т.А. ....	631	Худайбергенова Е.М. ....	648
Филиппов Я.Ю. ....	343	Худобко М.В. ....	441
Филиппович С.Д. ....	632	Хусаинов А.Д. ....	625
Филонова Е.А. ....	633	Хуцишвили Э. ....	650
Финасенов А.И. ....	683		
Финкельштейн Е.Ш. ....	196, 507	<b>Ц</b>	
Фолманис Г.Э. ....	347	Царин П.Г. ....	152
Фоменко Е.В. ....	493	Царькова М.С. ....	292
Фомин А.С. ....	355, 624	Цветков В.Б. ....	567
Фомин В.Н. ....	197	Цветков Д.С. ....	633, 649
Фомичев В.В. ....	445	Цветков Ю.В. ....	113, 573
Фролов А.В. ....	403	Цегельская А.Ю. ....	168, 383
Фролова Е.А. ....	402	Цейтлин Г.М. ....	55
Фукс С.Л. ....	443, 548	Целотина М.И. ....	535, 578
Фундаменский В.С. ....	532	Цивадзе А.Ю. ....	33, 170, 171, 252, 605
		Цинцадзе Г. ....	650
<b>Х</b>		Цинцадзе М. ....	650
Хабаров Ю.Г. ....	634	Ципровский А.Г. ....	536
Хабибрахманова В.Р. ....	470	Цодиков М.В. ....	44, 103
Хадисова Ж.Т. ....	635	Цуканов А.В. ....	651
Хайкина Е.Г. ....	636	Цыбизов Ф.В. ....	437
Хайруллина В.Р. ....	637	Цыганов А.Р. ....	652
Хакимуллин Ю.Н. ....	497	Цыганова М.Е. ....	654
Халахин В.В. ....	385	Цыганова Т.А. ....	653
Халиков М.С. ....	638	Цыренова Г.Д. ....	491, 655
Халиков С.С. ....	638	Цырульников П.Г. ....	364, 434, 580, 665
Халтанова В.М. ....	582		
Хальбаева К.М. ....	636	<b>Ч</b>	
Харанжевский Е.В. ....	537	Чалых А.Е. ....	197
Харисов Р.Я. ....	154	Чарушин В.Н. ....	614
Харитоновна О.В. ....	536	Чаудхари М.И. ....	382
Харламова М.В. ....	639	Чвалун С.Н. ....	185
Харламова Т.А. ....	642	Чежина Н.В. ....	284, 628
Хасанова Л.С. ....	640	Чекрышкин Ю.С. ....	627, 658
Хашинов В.В. ....	641	Чекунаев Н.И. ....	53
<u>Хейфец В.И.</u> ....	669	Чемезова К.С. ....	643
Хижняк С.Д. ....	109, 495	Чепурнова Е.В. ....	562
Хизриева И.Х. ....	642	Черезова Е.Н. ....	429
Хитрин С.В. ....	443, 548	Черкасова Е.В. ....	656
Хлебникова О.А. ....	413	Черкасова Л.Н. ....	138
Хлынова Н.М. ....	643	Черкасова Т.Г. ....	656
Хлюстова А.В. ....	419	Черникова Е.Г. ....	194
Ховив А.М. ....	556	Чернышев В.В. ....	480
Ходаковская И.В. ....	224	Чернышова В.Н. ....	138
Ходоровская А.М. ....	669	Чернышова О.В. ....	44
Холстов В.И. ....	626	Чернявский А.С. ....	482, 657
Холхоев Б.Ч. ....	446, 644	Чернядьев А.Ю. ....	605
Холькин А.И. ....	91, 134, 583	Черняк А.В. ....	252
Хомасуридзе Д. ....	650	Черткова М.В. ....	269
Хопин В.Ф. ....	32, 43	Черчес Г.Х. ....	275
Хосоми С. ....	596	Чибизов С.В. ....	137
Хохлова Т.В. ....	619	Чиганова Г.А. ....	450
Хохлова Ю.В. ....	366	Чижова Л.А. ....	494
Хохлов А.Р. ....	46	Чистяков А.В. ....	44
Хохряков Н.В. ....	615, 645	Чубунова Е.В. ....	63
Хрол Е.З. ....	534	Чувашова И.Г. ....	211
Хрол Ю.Н. ....	646	Чудинов А.Н. ....	658
Хрущева А.А. ....	647	Чудинова Г. К. ....	461

Чукичева И.Ю. ....	155, 637	Штефан И.Н. ....	668
Чукланов А.П. ....	281	Шубин Ю.В. ....	66, 301
Чураков А.В. ....	428	Шульмин Д.А. ....	427
Чурбанов М.Ф. ....	114	Шумилин А.С. ....	669
<b>Ш</b>		Шумилова Ю.В. ....	670
Шабальникова А.Д. ....	452	Шункевич А.А. ....	632
Шабанова З.А. ....	139	Шутова Т.Г. ....	38
Шабанова Т.А. ....	79	<b>Щ</b>	
Шавкунова М.Ю. ....	659	Щеглова Н.В. ....	510, 671
Шайхутдинова Г.Р. ....	660	Щеголева Н.Н. ....	111
Шакирова В.В. ....	492	Щёлоков И.А. ....	677
Шалдыбина М.Е. ....	223	Щепалов А.А. ....	672
Шапиро А.Б. ....	208	Щепеткин А.А. ....	224
Шарапова А.В. ....	486, 661	Щерба Т.Н. ....	673
Шарафутдинов М.Р. ....	364, 434	Щербак Н.В. ....	674
Шахкельдя И.В. ....	669	Щербакова Г.И. ....	212, 675, 676
Шахназарли Р.З. ....	421	Щербина Е.И. ....	274
Швамм К.Л. ....	351	Щербина О.Б. ....	571
Швейкин Г.П. ....	496	Щипунов Ю.А. ....	513
Швецов В.Н. ....	402	<b>Э</b>	
Шворнева Л.И. ....	50	Эбель А.О. ....	187
Шеберстов К.Ф. ....	57	Эрлих Г.В. ....	561, 673
Шевельков А.В. ....	44, 379	Эстрин Р.И. ....	630
Шевердяев О.Н. ....	529	<b>Ю</b>	
Шевкина А.Ю. ....	662	Юдин В.Е. ....	448
Шевченко А.Д. ....	418	Юловская В.Д. ....	356
Шевченко М.А. ....	264, 278, 538	Юмагулова Р.Х. ....	678
Шевченко Т.Ю. ....	663	Юнусова Л.М. ....	679
Шевчук В.В. ....	272	Юрищева А.А. ....	680
Шевырин А.А. ....	396	Юрков Г.Ю. ....	50, 255, 681
Шейнин В.Б. ....	60	Юрмазова Т.А. ....	37
Шелудякова Л.А. ....	550	Юсевич А.И. ....	667
Шепеленко Е.Н. ....	651	Юсупова Г.Г. ....	660
Шершнев В.А. ....	246	<b>Я</b>	
Шестаков А.Ф. ....	88	Яблоков М.Ю. ....	87
Шиббаев В.П. ....	194, 547	Яворовский Н.А. ....	37, 517
Шилина А.С. ....	664	Ягафаров Н.З. ....	682
Шилова Е.В. ....	576	Ягодовская Т.В. ....	524
Шиманская Е.И. ....	603	Якиманский А.В. ....	117, 172, 248, 326, 476, 477
Шиповский И.Я. ....	249	Якимов Е.Е. ....	93
Ширшин К.В. ....	358	Якимова Л.С. ....	253
Шиц Е.Ю. ....	319	Яковлев А.В. ....	683
Шишкин А.В. ....	112	Яковлев В.Ю. ....	57
Шишкин В.Е. ....	264, 278, 508, 509, 538	Яковлева Е.В. ....	683
Шишов Н.Н. ....	359, 373	Якубович Е.Н. ....	315
Шиян Л.Н. ....	610	Якушев Р.М. ....	107
Шкабара Н.А. ....	195	Якущенко И.К. ....	469
Шкляева Е.В. ....	623	Япрынцева А.Д. ....	166
Шляпин Д.А. ....	580, 665	Яровая О.В. ....	336, 388, 452, 684
Шляхтин О.А. ....	116	Яхваров Д.Г. ....	660
Шмакова Н.А. ....	63	Яцковская О.В. ....	685
Шморгун В.Г. ....	666	Яшина Л.В. ....	118, 639
Шмуклер Л.Э. ....	560		
Шокова Э.А. ....	345		
Шпанцева Л.В. ....	137		
Шрубок А.О. ....	667		
Штейнберг Е.М. ....	625		

# **ХІХ МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ**

Тезисы докладов в четырех томах  
(Доклады представлены в авторской редакции)

Том 2

## **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ, ВКЛЮЧАЯ НАНОМАТЕРИАЛЫ**

Принято к печати  
Волгоградским государственным техническим университетом

Компьютерная верстка: *Е.В. Макарова, Т.Е. Малютина*

Подписано в печать 10.08.2011. Формат 60×90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная.  
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 44,0.  
Тираж 1200 экз. Заказ №

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в ОАО «Альянс „Югполиграфиздат”»

Полиграфический комбинат «Офсет».  
400001 Волгоград, ул. КИМ, 6  
тел./факс: (8442) 97–48–21, 97–49–40  
ipk-ofset@t-k.ru